


PIZZOFALCONE
BIBLIOTECA PROVINCIALE
Armadio VI
Palchetto
Num.º d' ordine 62
NAZIONALE
B. Prov.
R. BIBLIOTECA
VITT.

LEÇONS

ÉLÉMENTAIRES

DE CHIMIE

A LA MÊME LIBRAIRIE

OUVRAGES DU MÊME AUTEUR

Chimie appliquée a l'agriculture, précis des leçons professées depuis 1852 jusqu'à 1862, sur différents sujets d'agriculture. 3 volumes in-18 jésus (1862). Prix, br... 10 »

Ouvrage honoré de la souscription de Son Exc. M. le Ministre de l'Instruction publique pour les bibliothèques scolaires.

Petit Cours de chimie agricole, à l'usage des écoles primaires. 1 volume grand in-18; figures dans le texte. Prix, br.. 1 25

— Cartonné.. 1 40

Ouvrage autorisé par Son Exc. M. le Ministre de l'Instruction publique.

Cet ouvrage contient au bas des pages une instruction perpétuelle à l'usage des maîtres.

Corbeil, typ et stér. de Crété.

LEÇONS

ÉLÉMENTAIRES

DE CHIMIE

PAR

M. F. MALAGUTI

MEMBRE CORRESPONDANT DE L'INSTITUT
DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE RENNES
OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR, ETC., ETC.

TROISIÈME ÉDITION
CORRIGÉE ET AUGMENTÉE

QUATRIÈME VOLUME



PARIS
ÉDITIONS DEZOBRY
F^D TANDOU ET Cie, LIBRAIRES-ÉDITEURS
RUE DES ÉCOLES, 78

1863

ERRATA GÉNÉRAL

PREMIER VOLUME

Pag.	Lig.			
45	24	de partie d'iodure	*lisez :*	d'une partie d'iodure.
77	16	de 0	»	de 0°.
78	2	0,vol 9179	»	0,vol 9179 d'eau.
85	40	leur cours	»	leur course.
102	11	les lumières brûlaient	»	les bougies brûlaient.
140	9	bnobonnes	»	bonbonnes.
180	18	1.842 à 24°	»	1,842 à 12°.
195	19	un demi volume	»	un volume.
212	2	eau de Javel	»	eau de Javelle.
224	23	au-dessous de la chaleur rouge.	»	à la chaleur rouge.
262	16	phosphoranhydre	»	phosphoranhydride.
278	21	$\frac{1}{2}$ densité	»	$\frac{1}{4}$ densite.
287	13	de l'arsenic pratique	»	de l'arsenic pratiqué.
292	27	combinaison de l'arsenic	»	combinaisons de l'arsenic.
337	13	d'hydrogène sulfurique	»	d'hydrogène sulfure.
456	14	un circuit voltaïque, le fil	»	un circuit voltaïque. Le fil.
504	14	$\frac{1}{2}$ d'équivalent	»	$\frac{1}{4}$ d'équivalent.

SECOND VOLUME

Pag.	Lig.			
47	2-3	prussiate de potasse	*lisez :*	prussiate jaune de potasse.
123	2	Annales de ch. et de ph. t. XLII	»	Annales de ch. et de ph., t. LXII.
146	34	elle se couvre	»	il se couvre.
148	36	passe à l'état de carbonate	»	renferme alors du carbonate.
298	16	pour M. Fermy	»	pour M. Fremy.
311	3	suroxydé à l'air... 4 102	»	suroxyde à l'air... 4,376.
326	17	en qu'il sera triatomique	»	en ce qu'il sera triatomique.
328	7	19,2 et non pas 29	»	19 et non pas 28.
328	8	compris 2 fois	»	compris 1 $\frac{1}{2}$ fois.
335	38	non prolongée	»	prolongée.
498	39	(Malaguti et Durnchür)	»	(Malaguti et Durocher).
547	22	une partie et une demi-partie.	»	une partie et demie.
552	23	s'cst servie	»	s'est servi.
557	12	par on contact	»	par son contact.

TROISIÈME VOLUME

Pag.	Lig.			
86	27-34	M. Serigue	*lisez :*	M. Seyrig.
118	5	à l'état d'acide propionique	»	à l'état d'acide butyrique.
244	5-6	acide quinique ($C^{14}H^{12}O^{14}$).	»	acide quinique ($C^{14}H^{12}O^{12}$).
296	31-32	d'alcool tres-concentrée	»	d'alcool très-concentré.
323	34	à du brome d'éthyle	»	à du bromure d'ethyle.
357	1	de mêlé avec l'huile	»	mêlé avec de l'huile.
443	31	$C^{22}H^{2}(AzO^{4})^{2},(Az\left.{}^{H^2}_{H}\right\}2O$...	»	$C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{2},(Az\left.{}^{H^2}_{H}\right\}2O$.

QUATRIÈME VOLUME

Pag.	Lig.			
32	9	tourteau d'amandes ameres.	*lisez :*	tourteau de moutarde noire.
32	33	ou $C^{8}H^{6},CyS^{2}$	»	ou $C^{6}H^{5},CyS^{2}$.
86	16	avec les sels de fer et le cuivre.	»	avec les sels de fer et de cuivre.
90	17	l'action du bain est plus uniforme	»	font que l'action du bain est plus uniforme.
118	18	avec les membres des series.	»	avec les termes des séries.
140	23	dont la form. est $(AzH^{3}HO,HO)$, $C^{2}O^{3})^{2}$ + aq.	»	dont la formule est $AzH^{3}HO,HO$, $(C^{2}O^{3})^{2}$ + aq.
155	22	en réalité encore plus riche..	»	en réalité une source encore plus riche.
253	12	difficile de la rattacher	»	difficile de le rattacher.
254	3	douleur violette	»	couleur violette.
294	19	faible quantité	»	une faible quantité.
318	12	celui du magnésie	»	celui de magnésie.
336	21	l'emploi plas commode	»	l'emploi plus commode.
353	21	la gélatine alimentaire, pour le moment	»	la gélatine alimentaire ; pour le moment.

LEÇONS

ÉLÉMENTAIRES

DE CHIMIE

QUATRIÈME VOLUME

CHIMIE ORGANIQUE

LXVIIe LEÇON

GOMMES. — ESSENCES.

Sommaire. — 1036. Propriétés et caractères de la *gomme arabique*. — 1037. Propriétés et caractères de la *cérasine*. — 1038. Propriétés et caracteres de la *bassorine*. — 1038 *bis*. Résumé des travaux de M. Fremy sur les gommes. — 1039. Préparation et propriétés de l'*acide mucique*. — 1040. Généralités sur les *essences*. — 1041. Classification des essences. — Essences hydrocarbonées. — 1042. Provenance et propriétés de l'essence de térébenthine. — Essences oxhydrocarbonées indéterminées. — 1043. Extraction et propriétés du *camphre*. — 1044. Extraction et propriétés de l'*essence d'anis*. — 1045. Extraction et propriétés de l'*essence de thym*. — 1036.[1] Considérations sur les trois essences ternaires précédentes. — Essences oxhydrocarbonées jouant le rôle d'aldéhydes. — 1047. Extraction et propriétés de l'*essence d'amandes amères*. — 1048. L'essence d'amandes amères ne préexiste pas dans les végétaux. Explication de sa formation. — Résumé.

Dans les leçons précédentes, nous avons considéré la plante, abstraction faite de ses fontions. C'est à celles-ci, au contraire, que vont se rattacher, d'une certaine manière, nos études ultérieures, attendu que désormais nous nous occuperons des principes immédiats élaborés dans l'économie végétale.

Nous avons dit ailleurs que, ces principes étant très-variés, on les a divisés en corps *neutres*, *acides* et *basiques*.

Parmi les corps neutres, ceux qui se présentent dès premiers

sont les gommes. C'est donc par l'étude de ces substances que nous allons commencer.

GOMMES

Bien que diverses gommes ne se ressemblent pas, néanmoins elles ont toutes la propriété de donner naissance à un même acide (l'*acide mucique*), lorsqu'elles sont soumises à l'action de l'acide azotique : c'est ce qui les caractérise et les distingue des substances avec lesquelles elles pourraient être confondues par leur composition et souvent même par leur aspect.

On distingue trois espèces de gommes :

L'*arabine*, qui provient de l'*acacia arabica* ou de l'*acacia senegalensis*, et qui est connue sous le nom de *gomme arabique ;*

La *cérasine*, que l'on trouve sur nos arbres fruitiers et qu'on appelle *gomme du pays ;*

La *bassorine*, ou *gomme adragante*, qu'exsudent certains *astragales*, et qui nous arrive de Bassora.

GOMME ARABIQUE OU ARABINE.

$C^{12}H^{11}O^{11} = 171$ ou 2,137,5.

1036. **Propriétés et caractères de la gomme arabique.** — La gomme arabique se présente en petites masses arrondies, translucides, souvent jaunâtres, à cassure conchoïde et vitreuse; elle a une saveur fade et douceâtre, se dissout en toutes proportions dans l'eau, à laquelle elle communique une consistance qu'on appelle *mucilagineuse;* elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther; sa dissolution aqueuse est lévogire, et devient dextrogire par l'action de l'acide sulfurique.

L'arabine, ou gomme arabique, desséchée à 100°, a la même composition que le sucre de canne ($C^{12}H^{11}O^{11}$); desséchée à 120°, elle perd un équivalent d'eau, et sa composition est alors la même que celle de l'amidon ($C^{12}H^{10}O^{10}$); chauffée à 150°, elle devient insoluble dans l'eau et ressemble alors à la *bassorine ;* bouillie pendant longtemps avec l'acide sulfurique étendu, elle se transforme en glucose ($C^{12}H^{14}O^{14}$).

La dissolution de gomme arabique, mise en contact avec le sous-acétate de plomb, donne naissance à un précipité abondant; avec le persulfate de fer elle produit un coagulum de couleur

orange soluble dans les acides libres ; cette réaction sert à la distinguer des autres gommes.

GOMME DU PAYS OU CÉRASINE.

1037. **Propriétés et caractères de la cérasine.** — La gomme du pays se distingue de la gomme arabique par son incomplète solubilité dans l'eau : c'est à peine si ce liquide en dissout la moitié ; l'autre moitié se gonfle et ne devient soluble qu'à la longue. La portion qui se dissout n'est pas coagulée par le persulfate de fer, mais elle acquiert cette propriété par suite d'une longue ébullition : c'est que, dans ce cas, elle se transforme en arabine.

La cérasine est donc un mélange de deux matières isomères avec l'arabine, et pouvant se métamorphoser en cette dernière.

BASSORINE.

1038. **Propriétés et caractères de la bassorine.** — La bassorine, ou la gomme adragante, a la forme de petites lanières blanches contournées. Elle se gonfle considérablement dans l'eau sans s'y dissoudre. Elle a aussi la propriété de se transformer en arabine par une longue ébullition, et nous venons de voir que l'arabine chauffée à 150° passe à l'état de bassorine. La gomme adragante n'est pas non plus un produit pur, c'est un mélange où domine la bassorine ; indépendamment de ses caractères physiques, elle se distingue des deux autres espèces de gomme par la facilité avec laquelle l'acide sulfurique étendu la convertit en glucose.

Souvent la gomme adragante bleuit par l'iode ; ce qui prouve qu'elle renferme un peu d'amidon, car autrement les gommes pures ne donnent jamais une pareille réaction.

Ainsi, toutes les gommes (sauf l'arabine elle-même) peuvent se transformer en arabine par l'action de l'eau, et toutes, sans distinction, peuvent devenir du glucose par l'action des acides. Mais ce qui les caractérise, c'est de produire de l'*acide mucique*[1] sous l'influence de l'acide azotique.

[1] Le *sucre de lait*, le *mélitose*, la *dulcine* et l'*acide pectique* peuvent aussi donner naissance à l'acide mucique. Certains mucilages ou matières gluantes qu'on retire de quelques racines et graines peuvent aussi produire de l'acide mucique ; mais cela n'a lieu que lorsqu'elles renferment de la gomme proprement dite.

1038 *bis*. **Résumé des travaux de M. Fremy sur les gommes**.

L'*arabine* est du gummate de chaux.

La *cérasine* est du métagummate de chaux.

La *bassorine* est un isomère du métagummate de chaux, et lorsque, par l'action des carbonates alcalins, la chaux a été éliminée, on obtient une gomme soluble qui se distingue par sa propriété de précipiter par l'acétate de plomb.

Comme toutes les gommes laissent de la chaux, on peut conclure qu'elles sont des sels calcaires dont les acides sont isomères entre eux; que l'acide *gummique* est propre à l'arabine; que l'acide *métagummique* est propre à la cérasine, et qu'un acide analogue, mais non identique à l'acide métagummique, est propre à la bassorine.

Ces acides pouvant être transformés les uns dans les autres, on conçoit que les gommes solubles deviennent insolubles, et réciproquement.

ACIDE MUCIQUE.

$C^{12}H^{10}O^{16} = 210$ ou 2 625.

1039. **Préparation et propriétés de l'acide mucique.** — On prépare cet acide en chauffant légèrement 4 à 6 parties d'acide azotique du commerce avec 1 partie de gomme arabique ou de sucre de lait. Dès que la réaction commence, on éloigne le mélange du feu, car elle devient bientôt très-tumultueuse: alors il y a dégagement de vapeurs nitreuses et d'acide carbonique, formation d'acides oxalique et tartrique, qui restent dissous, et d'*acide mucique* qui se dépose par le refroidissement.

Lorsque l'acide mucique a été préparé avec du sucre de lait, il suffit, pour le purifier, de le faire cristalliser dans l'eau; mais lorsqu'il a été préparé avec de la gomme, il faut, de plus, le convertir en mucate de potasse, le précipiter de la dissolution saline au moyen d'un acide, et le soumettre ensuite à de nouvelles cristallisations.

L'acide mucique est en petits cristaux blancs grenus, insolubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau bouillante, et encore moins dans l'eau froide. Cet acide est biatomique; il a été découvert par Scheele.

L'acide mucique chauffé dans une cornue, se décompose en donnant plusieurs produits, parmi lesquels on trouve un acide pyrogéné, l'*acide pyromucique* ($C^{10}H^{4}O^{6}$).

Le mode de formation de cet acide est la confirmation de la loi des acides pyrogénés (950). — Sa justesse, pour le cas qui nous occupe, ressort de la comparaison des deux acides *mucique* et *pyromucique*.

Acide mucique..... (biatomique)...	$= C^{12}H^{10}O^{16}$		
Acide pyromucique. (monoatomique)	$= C^{10}H^{4}O^{6}$		
Différence..	$C^{2}H^{6}O^{10} =$	$2CO^{2} =$ Ac. carbonique.	
		$6HO =$ Eau.	

ESSENCES

Après les gommes, les sécrétions neutres végétales plus importantes sont les *huiles volatiles*, ou *essences*. On leur a toujours donné le nom d'huiles, parce qu'elles partagent avec les corps gras la propriété de tacher le papier; mais cette tache disparaît par la chaleur. Au surplus, leur constitution est très-différente de celle des huiles proprement dites.

1040. **Généralités sur les essences.** — On trouve les essences dans les diverses parties des plantes, d'où on les tire par la distillation. Lorsque les essences sont moins denses que l'eau, on les reçoit, à leur sortie de l'alambic, dans un *récipient florentin* (*fig.* 242).

La disposition de ce récipient est telle que l'eau qui y arrive avec l'essence s'écoule par le bec *a*, tandis que cette dernière y demeure jusqu'à ce que le récipient en soit plein.



Fig. 241. — Récipient florentin.

L'eau qui distille avec les essences est presque toujours acide, attendu qu'elle renferme ordinairement de l'acide acétique et, par exception, des acides butyrique et valérique. (WUNDER.)

Pour les plantes qui n'ont pas de vaisseaux particuliers pour l'essence, telles que les violettes, le jasmin, la jacinthe et la tubéreuse, on recourt à un procédé particulier : on dispose des couches alternes de fleurs fraîches et de coton ouaté préalablement imbibé d'une huile grasse pure et inodore; dès que les fleurs ont abandonné toute leur essence à l'huile grasse, on les remplace par d'autres, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que cette dernière soit saturée. Par la distillation, on sépare ensuite l'essence de l'huile grasse qui lui a servi d'excipient.

Les essences sont généralement liquides à la température ordinaire; quelques-unes sont solides, et même cristallisées. Aucune d'elles n'a le toucher gras et onctueux des huiles fixes. Elles sont toutes odorantes; néanmoins leur arome tient souvent à la présence d'une substance étrangère très-fugace et insaisissable, qu'on n'isole jamais, mais dont on se débarrasse souvent.

L'arome est fréquemment l'effet de l'altération de l'huile même. On a remarqué que les essences qui s'oxydent le plus facilement sont celles dont l'odeur est le plus prononcée. Lorsque sur de la chaux vive on distille dans le vide, ou dans un courant d'hydrogène, des essences non oxygénées, on obtient un produit tellement inodore qu'on ne saurait, par exemple, distinguer alors l'essence de citron de l'essence de térébenthine. Mais il suffit de les exposer à l'air, ou mieux encore de les étendre sur du papier, pour leur rendre le parfum qui les caractérise. Il paraît que, dans ce cas, l'acte de l'oxydation est la cause de l'émission de l'odeur.

Les essences ont une saveur âcre, irritante et même caustique: leur couleur varie, mais si on les distille avec leur poids d'huile de pavot et une dissolution de sel marin, elles deviennent toutes incolores. (Overbeck.) Leur densité est comprise entre 0,750 et 1,096. Elles n'agissent pas de la même manière sur la lumière polarisée. Ainsi, les essences de *térébenthine*, de *genièvre*, de *cubèbe*, de *copahu* sont lévogires, tandis que celles de *citron* et des autres fruits de la famille des *hespéridées* sont dextrogires. Elles entrent en ébullition au-dessus de 100°, et presque toutes se décomposent par l'effet de la distillation; cependant elles peuvent être entraînées par la vapeur d'eau sans s'altérer. Elles brûlent à l'air libre avec une flamme fuligineuse; exposées à une basse température, elles se congèlent et se séparent ordinairement en deux parties, l'une solide (*stéaroptène*), l'autre liquide (*éléoptène*): ce qui prouve que les essences sont des mélanges.

Exposées pendant longtemps à l'air, les essences absorbent l'oxygène, se foncent en couleur, perdent peu à peu leur odeur, s'épaississent, enfin se transforment en une résine solide. Aussi celles qui ont subi l'action de l'air laissent-elles toujours, lorsqu'on les distille, un résidu résineux.

Un bon nombre d'essences, et notamment celle de térébenthine, avant de se résinifier, font en quelque sorte une provision d'oxygène; en effet, mises en contact avec des corps ayant la propriété de former plus immédiatement avec ce gaz une combinai-

son intime, elles leur cèdent l'oxygène absorbé et reprennent leur état primitif, devenant ainsi susceptibles de puiser de nouveau l'oxygène dans l'air.

Les essences résinifiables constituent, dans ce cas et au profit d'autres corps, des sources d'oxygène et jouent en quelque sorte le rôle que joue le deutoxyde d'azote dans la fabrication de l'acide sulfurique. (KUHLMANN.)

Ajoutons que l'oxygène qui quitte les essences, chez lesquelles il a été pour ainsi dire en dépôt, est de l'oxygène ozonisé et donne lieu à des phénomènes immédiats d'oxydation que l'oxygène normal ne pourrait produire (SCHŒNBEIN), ce qui fait un singulier contraste avec la propriété qu'ont les vapeurs de certaines essences, telles que menthe, citron, térébenthine, de paralyser l'action comburante de l'oxygène vis-à-vis du phosphore, et de se comporter, sous ce rapport, comme les vapeurs de goudron, de benzine et d'éther. (DESCHAMPS.)

Les essences sont très-peu solubles dans l'eau, et beaucoup plus solubles dans l'alcool. Il est remarquable que les essences binaires soient moins solubles que les ternaires. Elles dissolvent en toute proportion les différents corps gras, les cires, les résines. C'est à cause de cette propriété qu'on les emploie pour enlever les taches d'huile ou de graisse des tissus qu'on ne peut savonner[1]. Elles dissolvent aussi, à l'aide de l'ébullition, une certaine quantité de soufre et de phosphore qu'elles abandonnent en grande partie par le refroidissement.

Les acides minéraux puissants agissent de différentes manières sur les essences. L'acide azotique concentré les oxyde avec une telle énergie qu'il les enflamme. Si l'on verse dans un creuset, contenant de l'essence de térébenthine, une certaine quantité d'acide azotique très-concentré, ou bien un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique [2], il y a une véritable explosion : l'opérateur qui agirait sans précaution pourrait être atteint par l'essence enflammée. On évite cet accident en attachant à l'extrémité d'une longue baguette le flacon qui contient l'acide. L'opérateur, se trouvant ainsi éloigné du creuset, ne court aucun danger.

[1] On donne le nom d'*essence vestimentale* à un mélange de parties égales d'essences de citron et de térébenthine, avec lequel on nettoie les étoffes de soie. Aujourd'hui on se sert généralement de *benzine* qui ne se résinifie jamais.

[2] 45 grammes d'acide azotique fumant et 15 grammes d'acide sulfurique concentré pour 30 grammes d'huile de térébenthine.

L'acide sulfurique, en se combinant avec les essences, produit aussi un dégagement de chaleur. Si l'on chauffe la combinaison, il se dégage beaucoup de gaz acide sulfureux. Le gaz acide chlorhydrique est absorbé en grande proportion, et souvent il se forme une combinaison cristallisée qui porte le nom de *camphre artificiel*.

Les essences ont une assez grande importance commerciale, à cause de leurs différents usages dans les arts et la médecine. Elles servent à préparer les vernis à l'essence et les vernis gras, à enlever les taches de graisse et de peinture. La parfumerie en consomme beaucoup pour la préparation des eaux aromatiques, des pommades et des savons parfumés. La médecine les emploie comme excitants et caustiques.

La chaleur et la sécheresse sont favorables à la formation des essences : aussi est-ce dans le midi de la France, en Espagne, en Italie et dans l'Orient, que les végétaux produisent le plus d'essence. Sur les montagnes de la Provence, on rencontre des distilleries ambulantes, dont les produits vont se verser dans les grandes parfumeries de Grasse.

1041. **Classification des essences.** — Les essences sont si nombreuses, que pour les étudier, on a dû les classer d'après leur composition et l'ensemble de leurs caractères chimiques. Voici dans quel ordre nous les examinerons :

1° Essences hydrocarbonées ;
2° Essences oxhydrocarbonées indéterminées ;
3° Essences oxhydrocarbonées jouant le rôle d'aldéhydes ;
4° Essences oxhydrocarbonées acides ;
5° Essences quaternaires sulfurées.

ESSENCES HYDROCARBONÉES.

Le type des *essences hydrocarbonées* sera pour nous l'*essence de térébenthine*.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

$C^{20}H^{16} = 136$ ou $1\,700$.

1042. **Provenance et propriétés de l'essence de térébenthine.** — On obtient l'essence de térébenthine en distillant avec de l'eau l'espèce de résine qui s'écoule de diverses variétés de *pinus*. Celle de France provient du *pinus maritima*.

L'essence de térébenthine du commerce renferme toujours

une certaine quantité de résine, due à l'action de l'air sur l'essence elle-même. Pour la purifier, on la distille avec de l'eau, on la dessèche sur du chlorure de calcium et on la rectifie. Alors elle est incolore, très-fluide, douée d'une odeur caractéristique et d'une saveur âcre et brûlante. Sa densité est de 0,87, elle bout vers 155°; sa formule correspond à quatre volumes de vapeur. Elle est lévogire, mais non d'une quantité constante; cette faculté varie suivant la provenance, et les conditions où l'essence s'est trouvée : il suffit de distiller plusieurs fois le même échantillon d'essence pour changer notablement son pouvoir de déviation.

La simple ébullition, à l'abri de l'oxygène, n'altère point l'essence de térébenthine, mais une température de 300° la dispose à s'oxyder plus facilement dans les conditions ordinaires; en outre, il se forme de nouveaux groupements *isomères* et *polymères* : l'*isotérébenthène* ($C^{20}H^{16}$) lévogire, bouillant entre 176 et 178°, pouvant s'hydrater et pourvu d'une odeur de vieilles écorces de citron; le *métatérébenthène* ($C^{30}H^{24}$) lévogire, bouillant au-dessus de 360°. (BERTHELOT.)

On connaît quatre hydrates à l'essence de térébenthine.

$C^{20}H^{16} = 6$ aq.	$C^{20}H^{16} = 2$ aq.
$C^{20}H^{16} = 4$ aq.	$C^{20}H^{16} =$ aq.

Celui qui contient 6 équivalents d'eau est le plus facile à obtenir. A cet effet, on abandonne à lui-même un mélange de 8 parties d'essence, 1 partie d'alcool à 80° centésimaux, et 2 parties d'acide azotique ayant une densité de 1,25 à 1,30. La bouillie cristalline, qui se produit à la longue, est jetée sur un filtre, pressée dans du papier sans colle et dissoute dans l'eau bouillante en présence de charbon animal. Par le refroidissement, on a l'hydrate à son plus grand état de pureté.

(WIGGERS. DEVILLE.)

Lorsqu'on expose, pendant vingt-quatre heures dans un milieu froid, de l'essence de térébenthine saturée de gaz chlorhydrique, on obtient des cristaux que l'on purifie en les faisant cristalliser plusieurs fois dans l'alcool, et dont l'odeur camphrée leur a valu le nom de *camphre artificiel*. Leur composition peut être considérée comme une combinaison d'une molécule d'essence, et d'une molécule d'acide chlorhydrique $C^{20}H^{16},HCl$; mais si ce composé a été préparé avec de l'hydrate d'essence de térébenthine à 6 équivalents d'eau, sa composition n'est plus comme

nous venons de le dire, mais bien $C^{10}H^{8},HCl$; en d'autres termes, le carbure d'hydrogène de l'essence de térébenthine s'est métamorphosé en carbure d'hydrogène de l'essence de citron.

Le camphre artificiel fond à 150°, et bout à 170° ; la densité de sa vapeur correspond à 4 volumes. Sa dissolution alcoolique est lévogire, et l'essence qui se trouve engagée dans cette combinaison n'a rien perdu de son individualité, en ce sens que son état moléculaire n'a éprouvé aucun changement. En effet, la faculté rotatoire du camphre artificiel est exactement proportionnelle à la quantité d'essence de térébenthine qui se trouve dans le camphre lui-même ; mais si l'on décompose ce dernier, en faisant passer sa vapeur sur de la chaux vive chauffée au rouge, l'essence qui redevient libre a perdu toute espèce d'action sur la lumière polarisée : ce qui montre que dans l'acte de la décomposition elle a changé son état moléculaire et perdu sa nature première.

La formation du camphre artificiel est toujours accompagnée de celle d'un *liquide isomère*, qu'on appelle *camphre artificiel liquide*. Cette substance se comportant vis-à-vis de la lumière polarisée de la même manière que le *camphre artificiel solide*, on en a conclu que l'essence de térébenthine est un mélange de deux essences isomères douées de l'étrange propriété de se modifier moléculairement après avoir été combinées avec l'acide chlorhydrique. On a appelé *camphylène* celle qui produit le *camphre solide*, et *térébylène* celle qui produit le *camphre liquide*.

Tous ces faits sont exacts ; mais pour ce qui concerne le changement qu'éprouve le camphre en sortant de sa combinaison avec l'acide chlorhydrique, il faut dire qu'il est réel seulement lorsqu'on décompose le camphre artificiel à la température de la chaleur rouge ; mais vient-on à le décomposer à 260°, on obtient un liquide cristallisable, unique, doué de pouvoir rotatoire et qui, par l'acide chlorhydrique, redevient camphre artificiel, en représentant une modification permanente du carbure d'hydrogène $= C^{20}H^{16}$. L'essence de térébenthine, modifiée en vertu de sa combinaison avec l'acide chlorhydrique, ressemble au camphre artificiel, avec moins d'odeur, fond à 45°, bout à 160° ; elle est plus lévogire que l'essence normale, paraît inaltérable à l'air, et elle est résinifiée par l'acide azotique. C'est le véritable *camphène*.

Voici comment M. Berthelot a procédé pour obtenir, pour la première fois, ce produit :

Il a chauffé le camphre artificiel avec 8 à 10 fois son poids de

savon sec, ou bien avec 3 fois son poids de benzoate de potasse, dans des tubes scellés à la lampe, à une température comprise entre 240 et 250° et soutenue pendant 30 ou 40 heures au moins. Après refroidissement, il a brisé les tubes, et il a introduit le contenu de consistance gélatineuse dans une cornue tubulée; il a distillé jusqu'à l'apparition de vapeurs blanches, et il a soumis à une nouvelle distillation le produit obtenu, ne recueillant que la portion qui a passé entre 160 et 180°.

Il est fort remarquable que lorsque quatre volumes de vapeur d'essence de térébenthine et quatre volumes de gaz chlorhydrique se combinent pour former un corps bien défini, il est remarquable, dis-je, que ce corps, au lieu de présenter huit volumes, il n'en présente que quatre, tandis que quatre volumes de gaz ammoniac et autant de gaz chlorhydrique se combinent sans condensation. Voici de quelle manière M. Cahours explique cette différence : « Dans le contact du gaz chlorhydrique et du « gaz ammoniac, corps doués de propriétés éminemment anta- « gonistes, mais dans lesquels la saturation est satisfaite, il y a, « pour ainsi dire, simple juxtaposition des deux binaires mis en « présence, chacun conservant dans la combinaison ses pro- « priétés constitutives. Lorsqu'on met, au contraire, ce même « hydracide en présence de l'amylène ou de ses homologues « dans lesquels le carbone n'a pas atteint la limite de saturation, « il tend à se produire des composés de la forme

$$C^{2m}H^{2m}X^2,$$

« X pouvant représenter un corps simple tel que l'hydrogène, « le chlore, le brome ou leur équivalent HCl,HBr. Dans la mo- « lécule engendrée par ce contact, le chlore ou le brome n'y « existent plus à l'état d'acides chlorhydrique ou bromhydrique « unis à une matière qui les neutralise, ni sous la forme de « chlore ou de brome associés à un radical analogue aux métaux; « ils y existent en quelque sorte à l'état latent. »

Si dans un ballon constamment refroidi on mêle de l'essence de térébenthine avec environ 1/20 de son poids d'acide sulfurique, et que l'on abandonne le mélange à lui-même pendant 24 heures, en ayant le soin toutefois de l'agiter de temps en temps, on obtient une matière noire que recouvre un liquide rouge et visqueux. En soumettant ce dernier à la distillation, on a un produit doué de la même densité, du même point d'ébulli-

tion et de la même composition que l'essence de térébenthine ordinaire; cependant son odeur est suave et n'exerce plus d'action sur la lumière polarisée. L'essence de térébenthine ainsi modifiée est appelée *térébène*, et sa molécule $C^{20}H^{16}$ paraît s'être conservée.

Le résidu de la distillation du térébène, distillé à son tour à la température de 310°, donne un second produit d'aspect visqueux, ayant la même composition que le produit précédent et la même indifférence pour la lumière polarisée; cependant il a une odeur fétide, et il est caractérisé par ce fait que la lumière qui le traverse normalement est incolore, tandis que celle qui s'y réfracte présente une couleur indigo plus ou moins intense, suivant les incidences : en un mot, il est *dichroïque*. On l'appelle *colophène*, sa molécule paraît être deux fois plus forte que celle du *térébène*, et elle est représentée par $C^{40}H^{32}$. (DEVILLE.)

L'acide azotique, en agissant sur l'essence de térébenthine, donne naissance à de nombreux produits, parmi lesquels on distingue 4 acides parfaitement caractérisés. Voici leurs formules :

Acide térébique	.... =	$C^{14}H^{8}O^{6},2HO$
— térebenzique	.... =	$C^{14}H^{6}O^{3}, HO$
— téréphtalique	.... =	$C^{8}H^{2}O^{3}, HO$
— téréchrysique	.... =	$C^{6}H^{2}O^{3}, HO$

De ces quatre acides, le premier seulement est biatomique : aussi peut-il engendrer, par la distillation, un acide pyrogéné mono-atomique, l'*acide pyrotérébique* $C^{12}H^{9}O^{3},HO$.

Le chlore agit sur l'essence de térébenthine et sur le camphre artificiel, en se substituant à une portion de leur hydrogène : on connaît en effet l'*essence de térébenthine quadrichlorée* $C^{20}H^{12}Cl^{4}$, et le *camphre artificiel quadrichloré* $C^{20}H^{12}Cl^{4},HCl$.

M. Sobrero, de Turin, a fait voir que l'essence de térébenthine très-humide, exposée à la lumière solaire dans une atmosphère d'oxygène, se transforme en un corps cristallisé que l'on pourrait considérer comme un hydrate de camphre $C^{20}H^{16}O^{2} + 2$ aq.

L'essence de térébenthine est employée en peinture pour étendre le vernis à l'huile. On s'en sert pour dissoudre le *copal* et le *caoutchouc*[1]. Quelquefois elle est employée à falsifier d'autres essences plus coûteuses[2].

1 D'après M. Bouchardat, la dissolution du caoutchouc dans l'essence n'est possible qu'autant que celle-ci a été distillée 2 fois à feu nu sur de la brique pilée. On verra plus tard quel est le véritable dissolvant du caoutchouc.

2 Il est facile de découvrir la fraude lorsque les essences qui en ont été l'objet,

On a constaté que la vapeur d'essence de térébenthine produit des effets morbides, de véritables empoisonnements; ce qui prouve le danger d'habiter, et surtout de coucher dans des appartements fraîchement peints à l'essence.

Si l'on étudiait avec le même soin les autres essences comprises dans le même groupe, il est probable qu'on verrait des faits analogues se reproduire.

Il suffira donc d'inscrire leurs noms et leurs principales propriétés physiques pour compléter en quelque sorte leur histoire.

NOM DE L'ESSENCE HYDROCARBONÉE.	MOLÉCULE.	DENSITÉ.	POINT d'ébullition.
Essenee de térébenthine	$C^{20}H^{16}$	0,87	vers 155°
— de sabine	$C^{20}H^{16}$	0,91	id.
— de genièvre	$C^{30}H^{24}$	0,84	160°
— de citron	$C^{10}H^{8}$	0,84	173°
— de bergamotte (partie la plus volatile).	$C^{20}H^{16}$	0,87	vers 183°
— d'oranges	$C^{10}H^{8}$	0,83	180°
— de cubèbe	$C^{15}H^{12}$	0,93	250 à 260°
— de copahu	$C^{10}H^{8}$	0,88	260°
— d'elémi	$C^{10}H^{8}$	0,85	174°
— d'atamantha créosélinum	$C^{20}H^{16}$	0,84	163°
— de dryobalanops camphora (partie liquide)	$C^{20}H^{16}$	....	165°
— de camomille romaine	$C^{20}H^{16}$	....	175°
— de carvi (earvène)	$C^{20}H^{16}$	....	173°
— de caoutehone (caoutchine)	$C^{20}H^{16}$	0,84	171°
— de girofle (partie neutre)	$C^{20}H^{16}$	0,92	143°
— de houblon (partie non oxydée)	$C^{20}H^{16}$	....	140°
— de poivre noir	$C^{20}H^{16}$	0,86	167°
— de thym (partie liquide)	$C^{20}H^{16}$	0,87	165°
— de persil	$C^{20}H^{16}$	....	160°
— de valériane (partie non attaquée par la potasse)	$C^{20}H^{16}$	....	160°

Nous n'aurions à ajouter à la série précédente que la partie la plus volatile de l'essence du cumin (*cymène, camphogène* $C^{20}H^{14}$) et la partie camphrée de l'essence de rose (CH), pour connaître à peu près toutes les principales essences binaires. Inutile de dire que le cymène et l'essence de rose ne doivent pas être confondus, au point de vue de leur histoire chimique, avec l'essence de térébenthine et ses congénères.

appartiennent à la famille des *labiées*. A eet effet, on profite de la propriété qu'a l'essence de térébenthine de dissoudre les corps gras, propriété dont sont dépourvues les essences de marjolaine, d'absinthe, de lavande, d'aspie, de sauge, de menthe poivrée, etc., etc. On introduit dans un tube gradué des volumes égaux d'huile d'œillette et de l'essenee soupçonnée. Si eelle-ci est pure, le mélange devient laiteux par l'agitatiou ; si elle est falsifiée, le mélange reste limpide.

ESSENCES OXHYDROCARBONÉES INDÉTERMINÉES.

Nous qualifions d'*indéterminées* les essences ternaires dont le rôle chimique n'est pas encore définitivement fixé. Si quelques chimistes, frappés par le fait général que dans les végétaux on trouve presque toujours une essence binaire hydrocarbonée à côté d'une essence oxhydrocarbonée ternaire, ont pensé que la dernière n'était que l'oxyde de la première, d'autres chimistes, au contraire, n'étant jamais parvenus qu'exceptionnellement à oxyder les essences binaires et à les transformer en essences ternaires, ont préféré considérer ces dernières tantôt comme des hydrates, tantôt comme des groupements à constitution incertaine. Dans tous les cas, les espèces assez nombreuses comprises dans ce groupe ne se présentent pas avec des caractères assez tranchés pour en former un genre bien distinct; et les réactions nettes que souvent nous trouvons dans quelques-unes d'elles restent isolées, et ne sont aucunement comparables avec des réactions non moins nettes d'autres espèces voisines.

Ce que nous allons voir en étudiant le *camphre*, l'*essence d'anis* et celle de *thym* fera saisir notre pensée.

CAMPHRE.

$C^{20}H^{16}O^{2} = 152$ ou 1 900.

1043. Extraction et propriétés du camphre.— Lorsqu'on fend le tronc et les branches du *laurus camphora*, on trouve, dans le canal médullaire, des grains de camphre qu'on peut facilement isoler. Ordinairement, on les extrait par sublimation. A cet effet, on coupe en petits morceaux les tiges et les branches, et on les distille avec de l'eau : l'alambic est recouvert d'un chapiteau rempli de paille et de branchages, sur lesquels le camphre se dépose. Pour purifier le produit brut, on le mêle avec un peu de chaux vive et de charbon, on introduit le mélange dans des fioles en verre à fond plat, et on chauffe avec ménagement : le camphre affiné se condense dans la partie froide de l'appareil.

Le camphre ordinaire, que l'on appelle aussi *camphre du Japon*, a pour forme cristalline le prisme hexagonal régulier, très-court, surmonté par une pyramide hexagonale tronquée par une large base. (CLOIZEAUX.) Sa densité est de 0,98; celle de sa vapeur est de 5,32; il a une odeur que tout le monde connaît. Comme le

camphre est doué d'une certaine flexibilité, on ne peut le pulvériser qu'en le broyant après l'avoir humecté avec une petite quantité d'alcool. Lorsqu'on le conserve dans un flacon fermé, sa vapeur se condense sur les parties ordinairement plus froides et y forme des cristaux très-nets. Il fond à 175°, bout à 204° et brûle avec une flamme luisante et fuligineuse; il est très-peu soluble dans l'eau; il l'est notablement dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique concentré; sa dissolution alcoolique est dextrogire, tandis que celle du camphre tiré de la matricaire est lévogire (CHAUTARD et DESSAIGNES), et la dissolution du camphre provenant de l'essence de lavande est constitutionnellement inactive.

Si l'on mêle ensemble, par portions égales, deux dissolutions alcooliques, l'une de camphre dextrogire, l'autre de camphre lévogire, on obtient un troisième camphre inactif par compensation, et non par constitution, comme le camphre de l'essence de lavande. Le camphre inactif, que M. Chautard appelle *camphre racémique*, a les mêmes rapports de constitution vis-à-vis des deux camphres d'où il provient, que ceux de l'acide racémique vis-à-vis des deux acides tartriques qui le composent.

Les cristaux de camphre n'offrent point de polarisation circulaire; de façon qu'on connaît des dissolutions *inactives* fournissant des cristaux *actifs* (chlorate de soude); des dissolutions *actives* fournissant des cristaux *actifs* (sulfate octaédrique de strychnine); des dissolutions *actives* fournissant des cristaux *inactifs* (camphre). (CLOIZEAUX.)

Lorsqu'on distille du camphre avec de l'acide phosphorique anhydre, on obtient le *camphogène* $C^{20}H^{14}$. Dans ces circonstances, le camphre perd donc les éléments de deux molécules d'eau. Il les gagne, au contraire, si l'on fait passer sa vapeur sur de la chaux potassée, chauffée à 400° dans un tube de verre. Il se forme ainsi de l'*acide campholique*, qui reste combiné avec l'alcali, et qui, rendu libre par un autre acide, se présente sous la forme d'un corps cristallisé, fusible à 80°, entrant en ébullition à 250° et ayant pour formule $C^{20}H^{17}O^{3},HO$.

L'acide azotique chaud oxyde le camphre et le fait passer à l'état d'*acide camphorique* ($C^{20}H^{14}O^{6},2HO$). C'est du camphre qui, s'étant combiné avec 6 molécules d'oxygène, est devenu un acide biatomique. Distille-t-on rapidement cet acide, il abandonne les éléments de deux molécules d'eau et devient *acide camphorique anhydre* ($C^{20}H^{14}O^{6}$).

Chaque camphre (dextrogire, lévogire, inactif par compensa-

tion, inactif par constitution) donne un acide camphorique spécial, notamment sous le rapport des propriétés optiques, et nullement sous le rapport des propriétés chimiques. De sorte que par la connaissance d'un acide camphorique on peut reconnaître la nature du camphre générateur. Résumons :

Camphre dextrogire	$= C^{20}H^{16}O^{2}$	produit de la distillation du *laurus camphora.*
— lévogire	$= C^{20}H^{16}O^{2}$	extrait de l'*essence de matricaire.*
— racémique	$= C^{20}H^{16}O^{2}$	provenant de la *réunion des deux camphres précédents.*
— inactif	$= C^{20}H^{16}O^{2}$	tiré de l'*essence de lavande.*
Camphogène	$= C^{20}H^{14}$	produit de l'action déshydratante de l'*acide phosphorique anhydre* sur le camphre.
Acide campholique	$= C^{20}H^{18}O^{4}$	produit de l'action *de la potasse* sur la vapeur de camphre.
Acide camphorique dextrogire	$= C^{20}H^{16}O^{8}$	produit par le *camphre dextrogire* soumis à l'action de l'acide azotique.
Acide camphorique levogire	$= C^{20}H^{16}O^{8}$	dérivé, par la même action, du *camphre lévogire.*
Acide racémo-camphorique	$= C^{20}H^{16}O^{8}$	obtenu par la réunion des deux acides précédents, ou par l'oxydation du camphre racémique.
Acide camphorique inactif par constitution	$= C^{20}H^{16}O^{8}$	préparé avec le camphre de l'essence de lavande.
Acide camphorique anhydre	$= C^{20}H^{14}O^{6}$	produit de la déshydratation de l'*acide camphorique.*

Comme il existe quatre camphres, comme il existe quatre acides camphoriques, on est porté à se demander avec M. Pasteur, si ce qui est vrai pour le camphre et l'acide tartrique, ne serait pas également vrai pour tous les corps doués de pouvoir rotatoire.

Le camphre est élaboré par plusieurs plantes, notamment par celles qui appartiennent à la famille des *labiées*. La plupart de ces plantes sécrètent non-seulement le camphre tel que nous le connaissons, mais de plus une essence liquide qu'on appelle *essence de camphre*. Cette substance a pour formule $C^{20}H^{16}O$ et ne diffère du camphre que par une molécule d'oxygène de moins : soumise à une action oxydante, mais lente, elle passe à l'état de camphre ($C^{20}H^{16}O^{2}$). Cette réaction ferait croire que le camphre est un produit d'oxydation ; mais il paraît que l'essence de camphre n'est qu'un mélange de camphre normal et d'une essence hydrocarbonée ($C^{20}H^{16}$). (MULDER, GERHARDT.)

D'un autre côté, le *dryobalanops camphora* exsude une essence qui est évidemment formée de deux essences distinctes, l'une solide, l'autre liquide. Cette dernière est isomère avec l'essence de té-

rébenthine. ($C^{20}H^{16}$). La partie solide est le camphre dit *de Bornéo*, substance cristalline, incolore, transparente qui fond à 195°, bout à 215°, et dont la composition est $C^{20}H^{18}O^{2}$. L'acide azotique lui enlève 2 molécules d'hydrogène, et la convertit en *camphre ordinaire* ($C^{20}H^{16}O^{2}$).

ESSENCE D'ANIS.

$C^{20}H^{12}O^{2} = 148$ ou 1 850.

1044. Extraction et propriétés de l'essence d'anis. — On trouve dans le commerce une huile essentielle concrète, extraite par distillation des graines du *pimpinella anisum*, et qui est connue sous le nom d'essence d'anis. Pour l'avoir pure, il suffit de la presser entre des doubles de papier joseph jusqu'à ce que ce dernier cesse d'être taché : on n'a plus qu'à la dissoudre et à la faire cristalliser plusieurs fois dans l'alcool à 0,85.

L'essence d'anis est cristallisée en lamelles blanches, ayant l'odeur d'anis et une densité égale à celle de l'eau : elle fond à 18°, et bout à 222°, en se volatilisant sans s'altérer.

Lorsqu'on chauffe légèrement un mélange d'acide azotique à 23° Baumé et d'essence d'anis, il y a réaction, il se forme de l'acide oxalique et deux produits, dont l'un est un liquide rougeâtre et pesant, l'autre est un corps cristallisable en longues et belles aiguilles salifiables, auxquelles M. Cahours a donné le nom d'*acide anisique* ($C^{16}H^{8}O^{6}$).

Si l'on fait l'expérience avec de l'acide azotique plus faible, le produit rouge prédomine. Celui-ci, lavé par une faible lessive de potasse, puis par de l'eau, et ensuite distillé plusieurs fois, se trouve à l'état pur, et avec une composition représentée par $C^{16}H^{8}O^{4}$. Comme ce corps a toutes les propriétés d'un aldéhyde, entre autres celle de passer à l'état d'acide anisique, sous l'influence d'actions oxydantes, M. Cahours l'a nommé *hydrure d'anisyle*.

Ainsi, la réaction immédiate la plus nette que présente l'essence d'anis, lorsqu'elle est soumise convenablement à une action oxydante, c'est de donner naissance à de l'acide oxalique et à de l'hydrure d'anisyle.

$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^{2}}_{\text{Essence d'anis.}} + 12O = \underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Hydrure d'anisyle.}} + \underbrace{C^{4}H^{2}O^{8}}_{\text{Ac. oxalique.}} + 2HO$$

Et puis, l'action continuant, l'hydrure d'anisyle étant oxydé à son tour, passe à l'état d'acide anisique.

$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Hydrure d'anisyle.}} + 2O = \underbrace{C^{16}H^{8}O^{6}}_{\text{Acide anisique.}}$$

Les portions oxhydrocarbonées des essences de *fenouil doux*, de *badiane*, d'*estragon* et de *fenouil amer* se comportent comme l'essence d'anis.

ESSENCE DE THYM.

$C^{20}H^{14}O^{2} = 150$ ou 1 875.

1045. **Extraction et propriétés de l'essence de thym.** — L'essence de thym du commerce renfermé une matière solide qui entre quelquefois pour près de moitié dans sa composition. Cette matière solide est l'essence de thym, dont nous allons nous occuper, et qui a été désignée par le nom de *thymol*.

On obtient facilement le thymol à l'état de pureté en l'exprimant à plusieurs reprises dans du papier buvard et en le faisant ensuite cristalliser dans l'alcool. Il se présente alors sous la forme de tables rhomboïdales transparentes, striées parallèlement aux côtés qui se réunissent souvent de manière à simuler des hexagones irréguliers.

Le thymol a une odeur douce bien distincte de celle de l'essence, une saveur très-piquante et poivrée. Il fond à 44° et bout à 230°. Traité par l'acide sulfurique, il donne naissance à l'*acide sulfo thymique* ($C^{20}H^{14}S^{2}O^{8}$), composé analogue à l'acide sulfovinique. Soumis à l'action directe de l'acide nitrique faible ou concentré, il éprouve une profonde décomposition, donne naissance à de l'acide oxalique et à des produits résineux. Mais si l'on verse goutte à goutte de l'acide azotique dans une dissolution aqueuse d'acide sulfothymique, ou d'un sulfothymate, on obtient une huile rougeâtre qui ne tarde pas à se solidifier, et qui est du *thymol*, dont deux molécules d'hydrogène ont été remplacées par deux molécules d'hyponitride, et qui par cela même est devenu acide *binitrothymique* ($C^{20}H^{12}(AzO^{4})^{2}O^{2}$). Cet acide, soumis convenablement à l'action ultérieure de l'acide azotique très-concentré, passe à l'état d'acide *trinitrothymique* ($C^{20}H^{11}(AzO^{4})^{3}O^{2}$).

Le thymol échange également une partie de son hydrogène pour du chlore, et forme ainsi des composés chlorés parfaitement définis.

L'acide sulfothymique soumis à l'action oxydante du bioxyde de manganèse ou du bichromate de potasse, produit de l'acide formique, un acide brun et un nouveau composé, le *thymoïle* ($C^{24}H^{16}O^{4}$), corps cristallisé d'une belle couleur jaune-orange, fusible à 48° et bouillant à 230°. Ce corps, soumis à des actions réductrices, passe à l'état de *thymoïlol* ($C^{24}H^{18}O^{4}$).

Nous ne parlons pas de plusieurs autres réactions que M. Lallemand a fait connaître dans son travail sur l'essence de thym, par lequel il a prouvé l'homologie de cette essence avec le phénol.

Nous remarquerons seulement que, d'après M. Lallemand, l'essence de thym naturelle renferme, en outre du thymol, deux essences liquides binaires, dont une a la composition de l'essence de térébenthine, et l'autre celle du cymène ($C^{20}H^{14}$). Or, cette dernière, sous l'influence de l'air et de la lumière, s'oxyde et passe à l'état de thymol.

1046. **Considérations sur les trois essences ternaires précédentes.** — Si l'on compare, sous le rapport de la composition, les trois essences ternaires précédentes, on voit qu'elles ne diffèrent entre elles que par les proportions d'hydrogène :

Camphre	= $C^{20}H^{16}O^{2}$
Essence de thym	$C^{20}H^{14}O^{2}$
— d'anis	$C^{20}H^{12}O^{2}$

Cependant, tout en tenant compte de cette différence, on ne saurait, sans se tromper, déduire des propriétés chimiques connues de l'une des trois, celles des deux autres.

On peut dire sans hésitation, puisque c'est l'expérience qui le prouve, que le thymol est du cymène oxydé ; mais on ne peut en dire autant ni du camphre, ni de l'essence d'anis, quoiqu'elles soient toujours accompagnées dans la nature par des essences binaires.

L'action comparée de l'acide azotique prouve que malgré ces rapprochements indiqués par les formules, les groupements moléculaires de chaque essence ont des caractères propres et distincts.

Le camphre soumis à l'action de l'acide azotique passe à l'état d'acide par un acte très-simple d'*addition* d'oxygène. Le thymol, soumis à son tour à la même action oxydante, développe les caractères de l'acidité, non pas en s'oxydant, mais par un phénomène de *substitution* de deux ou trois molécules d'hyponitride à une quantité équivalente d'hydrogène. Dans les deux cas point d'élimination de carbone. L'essence d'anis, au contraire, sou-

mise à la même action, subit une modification profonde : une partie de son carbone est éliminée à l'état d'acide oxalique, une partie de son hydrogène est brûlée, et puis, enfin, ce qui reste, tout en s'oxydant, ne devient pas un acide, mais un aldéhyde.

Ces résultats, si différents dans des substances en apparence si rapprochées, expliquent pourquoi nous avons donné la qualification d'*indéterminées* aux essences ternaires comprises dans la classe que nous examinons. Déterminées, lorsqu'on les considère isolément, elles ne le sont plus les unes par rapport aux autres.

Voici la liste des principales essences ternaires appartenant à la deuxième classe :

Camphre	= $C^{20}H^{16}O^{2}$
— de Bornéo	$C^{20}H^{18}O^{2}$
Essence de menthe poivrée (p. concrète)	$C^{20}H^{20}O^{2}$
— d'absinthe	$C^{20}H^{16}O^{2}$
— de thym (thymol)	$C^{20}H^{14}O^{2}$
— d'anis	$C^{20}H^{12}O^{2}$
— de carvi (carvol)	$C^{20}H^{14}O^{2}$
— de cèdre (p. concrète)	$C^{30}H^{26}O^{2}$
— de cajeput	$C^{20}H^{18}O^{2}$
— de sassafras (p. concrète)	$C^{20}H^{10}O^{4}$
— de semen-contra (bouillant à 175°)	$C^{24}H^{20}O^{2}$
— d'osmitopsis (bouillant à 180°)	$C^{20}H^{18}O^{2}$
— de badiane	$C^{20}H^{12}O^{2}$
— de fenouil doux	$C^{20}H^{12}O^{2}$
— de fenouil amer	$C^{20}H^{12}O^{2}$
— d'estragon	$C^{20}H^{12}O^{2}$

ESSENCES OXHYDROCARBONÉES JOUANT LE RÔLE D'ALDÉHYDES

Parmi les essences naturelles qui jouent le rôle d'aldéhydes, celle d'*amandes amères* nous offrant le plus d'intérêt, c'est elle que nous considérerons comme le type de cette classe, et qui arrêtera particulièrement notre attention.

ESSENCE D'AMANDES AMÈRES (HYDRURE DE BENZOÏLE).

$C^{14}H^{6}O^{2} = 106$ ou 1 325.

1047. **Extraction et propriétés de l'essence d'amandes amères.** — Quand on distille avec de l'eau les tourteaux d'amandes amères, ou bien encore les feuilles du laurier-cerise, on obtient un mélange de l'essence dont nous nous occupons, d'acide benzoïque, d'acide cyanhydrique et de *benzoïne*. En soumet-

tant ce mélange à la distillation, après y avoir ajouté de l'eau, du chlorure de fer et de l'hydrate de chaux, on a pour produit l'essence pure d'amandes amères, qu'on rend anhydre par une distillation ultérieure sur le chlorure de calcium.

L'essence pure d'amandes amères est incolore, transparente, elle réfracte fortement la lumière, et elle est douée d'une saveur brûlante et d'une odeur particulière analogue à celle de l'acide cyanhydrique (prussique) : sa densité est de 1,043, celle de sa vapeur est de 3,731, et elle bout à 180°.

Le principal emploi de cette essence a été jusqu'à présent de servir à la parfumerie. Aujourd'hui, elle est remplacée par la *nitrobenzine* (1032).

Ce dernier corps sert souvent, à cause de l'analogie de son odeur avec celle d'essence d'amandes amères, à sophistiquer celle-ci et à la rendre par conséquent impure au point de vue chimique. La fraude est facile à découvrir. On dissout environ 1 gramme d'huile suspecte dans 8 grammes d'alcool, on y ajoute 1 gramme d'hydrate de potasse, on fait chauffer le tout jusqu'à ce que les deux tiers de l'alcool se soient évaporés, puis on met la capsule de côté. Si l'huile d'amandes amères est pure, on trouve le liquide coloré seulement en jaune brun, susceptible de se mêler avec l'eau et exempt de tout dépôt cristallin; si, au contraire, elle contient de la nitrobenzine, on recueille, selon le degré de la falsification, une quantité plus ou moins grande d'une résine brune, dure et cristalline nageant dans le liquide alcalin peu coloré. La résine cristalline est de l'azoxybenzine de Zinin provenant de la nitrobenzine; le liquide alcalin renferme du benzoate de potasse provenant de l'essence d'amandes amères.

(MAISCH.)

Lorsqu'on en dirige la vapeur à travers un tube rempli de pierre ponce et chauffé au rouge, l'essence d'amandes amères se dédouble en *benzine* et en oxyde de carbone.

$$C^{14}H^6O^2 = \begin{cases} C^{12}H^6 = \text{benzine.} \\ 2CO = \text{oxyde de carbone.} \end{cases}$$

Si l'on en expose à l'air, pendant quelque temps, elle se convertit en *acide benzoïque*. Sous le rapport de la composition, cet acide ne diffère de la substance dont il dérive que par deux molécules d'oxygène de plus.

Essence d'amandes amères..........	$C^{14}H^6O^2$
Acide benzoïque......	$C^{14}H^6O^4$

L'essence d'amandes amères se comporte donc vis-à-vis de l'air comme l'aldéhyde ordinaire : l'une et l'autre s'acidifie par une absorption pure et simple d'oxygène [1]. Aussi beaucoup de chimistes considèrent-ils cette essence, et plusieurs autres appartenant au même groupe comme des isologues de l'aldéhyde normale.

Cette essence se prête si facilement aux métamorphoses, que peu de substances donnent des dérivés aussi nombreux. MM. Liebig et Wöhler ont supposé l'existence d'un radical, le *benzoïle* ($C^{14}H^5O^2$), et, à l'aide de cette hypothèse, ils ont coordonné tous les faits qui se rattachent à l'histoire de ces métamorphoses et en ont singulièrement facilité l'intelligence. Ainsi, ce que l'on pourrait appeler *essence d'amandes amères, chlorée, bromée, iodée, cyanurée, sulfurée*, etc., etc., ils l'appellent *chlorure, bromure, iodure, cyanure, sulfure de benzoïle*. Dans tous les cas, ce n'est que de l'essence d'amandes amères qui a échangé une molécule de son hydrogène contre une molécule d'un autre corps. L'essence elle-même n'est que de l'*hydrure de benzoïle* :

$$\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ H \end{matrix}$$

l'acide benzoïque n'est que ce même hydrure oxydé :

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ H \end{matrix}\right\} + 2O = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ H \end{matrix}\right\} 2O}_{\text{Acide benzoïque.}}$$

Cette transformation a également lieu par l'action des alcalis.

L'hydrure de benzoïle traité par l'acide azotique fumant ne s'oxyde point, mais il échange une molécule de son hydrogène pour une molécule d'hypoazotide, et devient alors *hydrure de nitrobenzoïle*.

$$\begin{matrix} C^{14}H^4(AzO^4)O^2 \\ H \end{matrix}$$

Au moment de sa formation, ce composé a l'aspect d'une huile jaunâtre qui ne tarde pas à se solidifier, et qu'on purifie, en le

[1] L'essence pure d'amandes amères paraît s'oxyder aussi dans l'estomac, car elle n'occasionne aucun accident, et de plus, on trouve de l'*acide hippurique* dans l'urine de ceux qui l'ont ingérée. Or telle est la transformation qu'éprouve l'acide benzoïque, lorsqu'il est introduit dans l'économie animale.

lavant avec de l'eau, en le comprimant entre des doubles de papier Joseph et en le dissolvant dans l'alcool faible bouillant, d'où il se déposera en aiguilles minces et incolores qui, après avoir été fondues, se figeront à 46° et se volatiliseront à une température élevée.

Tandis que l'hydrure de benzoïle ne se laisse pas oxyder par l'acide azotique, l'hydrure de nitrobenzoïle, au contraire, passe à l'état d'*acide nitrobenzoïque* :

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^{4}(AzO^{4})O^{2} \\ H \end{matrix}\right\} 2O.$$

Sous l'influence de l'ammoniaque, l'hydrure de benzoïle perd tout son oxygène et se convertit en *hydrobenzamide*, type du groupe des *hydramides*.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} 3C^{14}H^{5}O^{2} \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Hydrure de benzoïle.}} + \underbrace{2H^{3}Az}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^{14}H^{6} \\ C^{14}H^{6} \\ C^{14}H^{6} \end{matrix}\right\}Az^{2}}_{\text{Hydrobenzamide.}} + 6\,HO$$

On obtient ce produit en chauffant jusqu'à ébullition un mélange d'essence d'amandes amères pure et d'ammoniaque liquide; au bout de 6 à 8 heures, la masse se concrète. On la lave à l'éther, puis on la fait dissoudre dans l'alcool bouillant, qui, par le refroidissement, l'abandonnera sous la forme d'octaèdres à base rhomboïdale fusibles vers 110°.

Lorsqu'on distille l'hydrure de benzoïle avec du perchlorure de phosphore, on obtient un mélange d'oxychlorure de phosphore et de *chlorobenzol* : celui-ci, étant le moins volatil, peut être séparé par la distillation.

Le chlorobenzol est un liquide incolore et presque sans odeur à froid; mais le chauffe-t-on, son odeur devient forte et irritante. Sa densité est de 1,245 à 16°. Il bout à 206°, et la densité de sa vapeur est de 5,62.

On conçoit sans peine sa formation :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2} \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Hydrure de benzoïle.}} + \underbrace{PhCl^{5}}_{\text{Perchlorure de phosphore.}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^{14}H^{5}Cl^{2} \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorobenzol.}} + \underbrace{PhCl^{3}O^{2}}_{\text{Oxychlorure de phosphore.}}$$

Dans ce composé, qui pourrait aussi bien être appelé *hydrure*

de chlorobenzoïle, nous voyons le chlore remplacer l'oxygène au lieu de l'hydrogène ; malgré cela, sa constitution moléculaire est conservée. En effet, le chlorobenzol soumis à l'action de l'oxyde de mercure ou d'argent passe de nouveau à l'état d'hydrure de benzoïle ; ce qui prouve que le groupement benzoïle n'a pas changé. L'essence d'amandes amères, ainsi que tous ses congénères, se combinent avec les bisulfites alcalins, précisément comme les aldéhydes.

Nous sortirions des limites que le plan de ces leçons nous impose, si nous voulions examiner toutes les métamorphoses de l'hydrure de benzoïle, dont la description complète ne peut trouver place que dans les traités généraux.

1048. **L'essence d'amandes amères ne préexiste pas dans les végétaux : explication de sa formation.** — Nous avons dit que l'on prépare cette essence en distillant avec de l'eau les tourteaux d'amandes amères. D'après ce procédé, il paraîtrait qu'elle préexiste dans l'amande, comme celle de citron préexiste dans l'écorce de ce fruit. Mais il n'en est rien : en effet, si l'on fait digérer du tourteau dans l'éther ou l'alcool, on n'en extrait pas la moindre trace d'essence. Celle-ci se forme à la faveur de l'eau, par l'action réciproque de deux substances que renferme l'amande amère : l'*amygdaline* et la *synaptase*. Partout où ces deux matières se trouvent réunies en présence de l'eau, elles donnent naissance à de l'essence d'amandes amères : si l'une d'elles manque, le phénomène n'a pas lieu. Ainsi, les amandes douces, qui ne contiennent que de la synaptase, ne donnent pas d'essence d'amandes amères ; mais si l'on ajoute de l'amygdaline à une émulsion d'amandes douces, aussitôt l'essence se forme et se manifeste par son odeur caractéristique. Enfin, on peut faire de l'essence d'amandes amères, tout en se passant de l'emploi direct des amandes : il suffit, à cet effet, d'ajouter un peu de synaptase à une dissolution d'amygdaline.

Cette dernière substance a été découverte par MM. Robiquet et Boutron. On la prépare en faisant bouillir dans l'alcool absolu du tourteau d'amandes amères ; on évapore la liqueur alcoolique, et on ajoute au résidu une quantité suffisante de levûre de bière pour qu'il entre en fermentation : celle-ci terminée, on filtre, on concentre le liquide, et l'amygdaline qu'il dépose sera cristallisée plusieurs fois dans l'alcool.

L'*amygdaline* se présente sous la forme de paillettes soyeuses peu solubles dans l'alcool froid, solubles, au contraire, dans l'al-

cool bouillant et dans l'eau. Lorsqu'elle a cristallisé dans ce dernier liquide, sa formule est $C^{40}H^{27}AzO^{22} + 6aq$.

Les corps oxydants, tels que l'acide azotique, le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, décomposent l'amygdaline en donnant naissance à de l'ammoniaque, à de l'essence d'amandes amères, à de l'acide benzoïque et à de l'acide formique. Par l'action de la synaptase, l'amygdaline se décompose en donnant d'autres produits, dont on explique la formation par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{40}H^{27}AzO^{22}}_{\text{Amygdaline.}} = \underbrace{C^{2}AzH}_{\text{Ac : cyanhydrique.}} + \underbrace{2C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{Essence d'amandes ameres.}} + \underbrace{C^{6}H^{7}O^{7}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{2C^{2}H^{2}O^{4}}_{\text{Acide formique.}} + \underbrace{3HO}_{\text{Eau.}}$$

Suivant MM. Wöhler et Frerichs, l'amygdaline introduite dans l'estomac produit une faible quantité d'acide cyanhydrique. M. Bernard a cependant montré le contraire, car ce physiologiste a introduit dans l'estomac d'un jeune chien de l'amygdaline et de la synaptase, sans qu'il en soit résulté aucun phénomène morbide. L'intoxication n'a eu lieu qu'après la section du nerf pneumogastrique. Toutefois, en injectant dans une veine d'un lapin 7 à 8 centigrammes de synaptase dissoute dans 5 à 10 grammes d'eau ; poussant ensuite par une autre veine 50 centigrammes d'amygdaline dissoute dans 8 à 10 grammes d'eau, M. Bernard est parvenu à produire la mort par intoxication cyanhydrique.

La *synaptase*, que l'on appelle aussi *émulsine*, est une de ces substances mystérieuses, sur la véritable composition desquelles on ne sait rien de positif. Pour la préparer, on traite par l'eau les tourteaux d'amandes douces, et l'on verse dans le liquide d'abord de l'acétate de plomb, pour précipiter une matière gommeuse, puis de l'acide acétique pour coaguler la caséine ; enfin, on introduit une grande quantité d'alcool, après avoir précipité l'excès de plomb par l'acide sulfhydrique : la synaptase se dépose alors sous forme de flocons, qui, en se desséchant, prennent l'apparence de la gomme.

La synaptase est soluble dans l'eau, et sa dissolution se coagule à 60° ; une fois coagulée, elle perd toute son action sur l'amygdaline : d'où l'on doit conclure que, pour bien préparer l'essence d'amandes amères, il faut, avant de distiller, faire digérer pendant quelque temps la poudre de tourteau dans l'eau froide.

Les essences oxygénées, qui par l'ensemble de leurs propriétés

se rapprochent de celle d'amandes amères, sont les suivantes :

Essence	de cumin............	$C^{20}H^{12}O^2$
—	de ruthe............................	$C^{20}H^{20}O^2$
—	de cannelle............	$C^{18}H^8O^2$
—	de fève de tonka (partie concrète)...	$C^{18}H^6O^4$
—	de la reine des prés (spiræa ulmaria).	$C^{14}H^6O^4$
—	de valériane (principe oxygéné)......	$C^{12}H^{10}O^2$

RÉSUMÉ.

1036. La *gomme arabique* pure ou *arabine* ($C^{12}H^{11}O^{11}$) est exsudée par l'*acacia arabica*. L'alcool et l'éther ne la dissolvent pas; sa dissolution aqueuse est *lévogire*. Chauffée à 150°, la gomme devient insoluble et passe à l'état de *bassorine*. En faisant bouillir pendant longtemps une dissolution de gomme acidulée par de l'acide sulfurique, on obtient du glucose.

1037. La *cérasine*, gomme exsudée par nos arbres fruitiers, est isomère de l'*arabine*, dont elle se distingue par son incomplète insolubilité. La portion insoluble devient soluble à la longue; l'une et l'autre, par une ébullition prolongée, se transforme en arabine.

1038. La *bassorine*, exsudée par les *astragales*, se gonfle dans l'eau, mais ne s'y dissout pas, si ce n'est à la suite d'une longue ébullition ; mais alors elle s'est convertie en arabine, dont elle avait déjà la composition. L'acide sulfurique fait passer la *bassorine* à l'état de glucose plus facilement que la *cérasine* et l'*arabine*.

1038 *bis*. Les gommes sont des sels à base de chaux dont les acides sont isomères entre eux. L'arabine renferme l'acide *gummique;* la cérasine, l'acide *métagummique;* la bassorine, un isomère de l'acide précédent.

Ces acides pouvant se transformer les uns dans les autres, on conçoit que les gommes solubles, deviennent insolubles et réciproquement.

1039. L'*acide mucique* ($C^{12}H^{10}O^{16}$) est le produit insoluble de l'action de l'acide azotique sur les gommes ou sur le sucre de lait. Il est en petits cristaux blancs et grenus insolubles dans l'alcool. Il est biatomique, et chauffé à une température convenable, il donne naissance à un acide pyrogéné, l'*acide pyromucique* ($C^{10}H^4O^6$).

1040. Il est rare qu'une *essence naturelle* ne soit pas un mélange de deux essences dont une liquide (*oléoptène*), servant de dissolvant à l'autre solide et cristallisable (*stéaroptène*). Leur densité est comprise entre 0,750 et 1,096; leur point d'ébullition est supérieur à celui de l'eau; l'action prolongée de l'air fait passer beaucoup d'entre elles à l'état de résines, et plusieurs ont la propriété, avant de se résinifier, de condenser l'oxygène et de le céder à d'autres corps susceptibles de former avec ce gaz des combinaisons immédiates et intimes.

1041. On divise les essences : 1° en essences *hydrocarbonées ;* 2° essences *oxhydrocarbonées indéterminées ;* 3° essences *oxhydrocarbonées jouant le rôle d'aldéhydes ;* 4° essences *oxhydrocarbonées acides ;* 5° essences *sulfurées*.

1042. On obtient l'*essence de térébenthine* ($C^{20}H^{16}$) en faisant bouillir

avec de l'eau la résine exsudée par diverses variétés de *pinus*. Sa densité est de 0,87, et elle bout à 155°. Chauffée à 300°, elle donne naissance à de nouveaux groupements *isomères* et *polymères*. Elle peut se combiner directement avec de l'eau et former plusieurs hydrates. En se combinant avec le gaz chlorhydrique, elle forme le *camphre artificiel* ($C^{20}H^{16},HCl$), d'où elle peut être extraite à l'état cristallisable (*camphène*) et avec sa composition primitive. L'acide sulfurique modifie moléculairement l'essence de térébenthine, et la transforme en *térébène* ($C^{20}H^{16}$) et en *colophène* ($C^{40}H^{32}$). Par l'action oxydante de l'acide azotique, l'essence de térébenthine engendre quatre acides dont un seul, l'*acide térébique* ($C^{14}H^{8}O^{6}$, $2HO$) est biatomique.

1043. Le *camphre* ($C^{20}H^{16}O^{2}$) est extrait, par sublimation, du tronc et des branches du *laurus camphora*. Sa densité est de 0,98, et celle de sa vapeur est de 5,32. Il fond à 175° et bout à 204°. Le camphre distillé avec de l'acide phosphorique anhydre donne naissance au *camphogène* ($C^{20}H^{14}$) ; au contact de la chaux à 400°, le camphre devient *acide campholique* ($C^{20}H^{16}O^{4}$).

L'acide azotique fait passer le camphre à l'état d'acide camphorique ($C^{20}H^{16}O^{8}$), acide qui, distillé à sec, devient *anhydride camphorique* ($C^{20}H^{14}O^{6}$).

1044. Le stéaroptène ($C^{20}H^{12}O^{2}$) de l'*essence d'anis du commerce* est en lamelles blanches fusibles à 18°, bouillant à 222° et volatiles sans altération.

L'acide azotique le convertit successivement en *aldéhyde anisique* ($C^{16}H^{8}O^{4}$), et en *acide anisique* ($C^{16}H^{8}O^{6}$).

1045. Le *stéaroptène* de l'essence de thym, ou le *thymol* ($C^{20}H^{14}O^{2}$), affecte la forme de tables rhomboïdales fusibles à 44° et bouillant à 230°. Traité par l'acide sulfurique, il devient *acide sulfothymique*. ($C^{20}H^{14}S^{2}O^{8}$) ; par l'action de l'acide nitrique, il passe successivement à l'état d'acide *binitrothymique* ($C^{20}H^{12}(AzO^{4})^{2}O^{2}$), et d'acide *trinitrothymique* ($C^{20}H^{11}(AzO^{4})^{3}O^{2}$).

Le thymol soumis à l'action du chlore donne de nouveaux produits chlorés par substitution.

L'acide sulfothymique, en s'oxydant, devient *thymoïle* ($C^{24}H^{16}O^{4}$) : ce dernier composé, soumis à des actions réductrices, se transforme en *thymoïlol* ($C^{24}H^{18}O^{4}$).

1046. Bien que le camphre et les essences d'anis et de thym aient la même composition, sauf quelque différence pour l'hydrogène, cette dernière seulement, celle de thym, est la seule qui paraisse être l'oxyde de l'essence binaire qui l'accompagne dans la nature. Malgré le rapprochement de leurs formules, elles ont des constitutions moléculaires très-différentes.

1047. L'*essence d'amandes amères* est tirée par distillation du tourteau d'amandes amères ou des feuilles du laurier-cerise (*laurus cerasus*). Une fois purifiée, elle représente l'*hydrure de benzoïle* ($C^{14}H^{6}O^{2}$), dont l'odeur est celle de l'amande amère. Sa densité est de 1,043, et son point d'ébullition est à 180°. A la température de la chaleur rouge, l'hydrure de benzoïle se dédouble en *benzine* ($C^{12}H^{6}$) et en oxyde de carbone. L'air le convertit en *acide benzoïque* ($C^{14}H^{6}O^{4}$), et l'acide azotique en *hydrure de*

nitrobenzoïle ($C^{14}H^5(AzO^4)O^2$) ; corps qui, sous la même action oxydante, deviendra acide *nitrobenzoïque* ($C^{14}H^5(AzO^4)O^4$). L'ammoniaque change l'hydrure de benzoïle ou *hydrobenzamide* ($C^{42}H^{18}Az^2$), et le perchlorure de phosphore le transforme en *chlorobenzol* ($C^{14}H^6Cl^2$).

1048. L'essence d'amandes amères ne préexiste pas dans les végétaux, mais elle provient de l'action de la synaptase sur l'*amygdaline* ($C^{40}H^{27}AzO^{22}$ + 6 aq).

LXVIIIe LEÇON

SUITE DES ESSENCES. — RÉSINES. — GLUCOSIDES.

SOMMAIRE. — ESSENCES ACIDES. — 1049. Extraction et propriétés de l'*essence de gaulthéria procumbens*. — 1050. Extraction et propriétés de l'*essence acide de girofle* ou *acide eugénique*. — ESSENCES SULFURÉES. — 1051. Préparation et propriétés de l'*essence de moutarde*. — 1052. Relations entre l'essence de moutarde et l'essence d'ail. — RÉSINES. — 1052 *bis*. Extraction et propriétés de la *térébenthine* et de la *colophane*. — 1053. Nature et propriétés du *succin*. — 1054. Préparation et propriétés de l'*acide succinique*. — 1055. Caractères de la résine copal. — BAUMES. — 1056. Nature des *baumes*. *Benjoin*. — *Baumes du Tolu* et *du Pérou*. — 1057. Provenance, préparation et caractères du *caoutchouc*. — 1058. Provenance et caractères de la *gutta percha*. — GLUCOSIDES. — 1059. Préparation et propriétés de la *salicine*. — 1060. Préparation et propriétés de la *populine*. — 1061. Propriétés de la *phlorizine*. — 1062. Indication d'autres glucosides : (*a*) *esculine* ; (*b*) *arbutine* ; (*c*) *datiscine* ; (*d*) *onospine* ; (*e*) *phillyrine*. — RÉSUMÉ.

ESSENCES ACIDES

La quatrième classe des essences oxygénées comprend celles qui sont incontestablement des acides. Leur nombre est très-restreint, et nous ne parlerons que de deux.

ESSENCE DE GAULTHÉRIA PROCUMBENS.

$C^{16}H^8O^6$ = 152 ou 1 900.

1049. Extraction et propriétés de l'essence de gaulthéria procumbens. — L'essence de gaulthéria procumbens fait partie d'une essence naturelle, connue dans le commerce sous le nom de *wintergreen*, fort employée dans la parfumerie, et qu'on tire d'une plante de la famille des bruyères à la Nouvelle-Jersey.

En soumettant le *wintergreen* à la distillation, il s'en dégage

d'abord un hydrogène carboné liquide isomère de l'essence de térébenthine, puis l'essence que nous allons étudier.

L'essence pure de gaulthéria procumbens est incolore ou légèrement jaunâtre ; elle a une odeur suave, bout à 222°, sa densité est de 1,18, et celle de sa vapeur est de 5,42. Elle est très-peu soluble dans l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool et l'éther.

Lorsqu'on verse de l'essence pure de gaulthéria procumbens dans une dissolution de potasse, il se forme un magma cristallin résultant de la combinaison directe des deux substances. Le produit est du *gaulthérate de potasse*. Décompose-t-on ce sel par un acide quelconque, l'essence redevient libre. Mais si, au contraire, on le chauffe avec un excès de dissolution alcaline, il se décompose en *esprit-de-bois* qui s'en va par la distillation, et en *acide salicylique* qui reste combiné avec l'alcali.

Si l'on compare la composition de ces deux produits avec celle de la substance dont ils dérivent, on se croit autorisé à conclure que l'essence de gaulthéria procumbens est un *éther composé*, ou, si l'on veut, un salicylate de méthylène. En effet,

Acide salicylique....................	$= C^{14}H^6O^6$
Espril-de-bois ou alcool méthylique ..	$= C^2H^4O^2$
	$C^{16}H^{10}H^8$
Essence de gaulthéria procumbens...	$= C^{16}H^8O^6$
Différence..........	H^2O^2 = 2 molécules d'eau.

Or, nous savons qu'un alcool et un acide, moins les éléments de 2 équivalents d'eau, forment un éther composé, et nous savons en outre qu'un éther composé reproduit l'acide et l'alcool lorsqu'il se décompose sous l'influence des alcalis.

Si l'on ajoute qu'en distillant un mélange de parties égales d'acide salicylique, d'esprit-de-bois et d'acide sulfurique, et qu'en versant beaucoup d'eau sur le produit de la distillation, il se dépose une matière d'aspect huileux, qui, desséchée et distillée de nouveau, présente tous les caractères organoleptiques, physiques et chimiques de l'essence de gaulthéria procumbens, la nature éthérée de cette essence paraîtra surabondamment prouvée. Telle fut, en effet, la conclusion de M. Cahours lorsqu'il étudia pour la première fois ce corps remarquable.

Cependant, les décompositions si nettes que nous venons de rappeler n'expliquent pas pourquoi un éther composé se combine avec des bases, et forme avec elles de véritables sels.

Gerhardt a pensé que l'huile de gaulthéria procumbens, ainsi que tous les éthers salicyliques, appartiennent bien au type eau; mais qu'au lieu d'y remplacer les deux molécules d'hydrogène, le salicyle et le méthyle réunis n'en remplacent qu'une.

La formule de l'essence de gaulthéria ne serait donc pas

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^4 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} 2O$$

mais bien

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^4(C^2H^3)O^4 \\ H \end{matrix}\right\} 2O$$

S'il en est ainsi, on doit pouvoir remplacer le radical H par un autre radical, tel que benzoïle, acétyle, etc.

L'expérience a confirmé cette hypothèse, car, en mettant l'essence de gaulthéria en contact avec le chlorure d'un radical oxhydrocarboné, on obtient de l'acide chlorhydrique et un véritable éther composé, en ce sens que tout l'hydrogène du type eau est remplacé par deux radicaux, dont l'un appartient à l'essence. Exemple :

$$\left.\begin{matrix} \underbrace{\left.\begin{matrix} C^{14}H^4(C^2H^3)O^4 \\ H \end{matrix}\right\} 2O}_{\text{Essence de gaulthéria.}} \\ \underbrace{\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ Cl \end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} \underbrace{\left.\begin{matrix} C^{14}H^4(C^2H^3)O^4 \\ C^{14}H^5O^2 \end{matrix}\right\} 2O}_{\text{Éther benzométhyl-salicylique.}} \\ \underbrace{\left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Acide chlorhydrique.}} \end{matrix}\right.$$

M. Piria prétend, de son côté, que l'acide salicylique est biatomique, et il appuie son opinion sur la composition des salicylates métalliques, les uns acides et à un seul équivalent de base, les autres neutres et à deux équivalents.

A ce point de vue, l'huile de gaulthéria serait un acide vinique, dans ce sens que le méthyle ne remplacerait que la moitié de l'hydrogène métallique de l'acide salicylique.

Quoi qu'il en soit de ces différentes opinions, toujours est-il que l'essence que nous considérons a les caractères d'un acide, et c'est pourquoi nous l'avons comprise dans la quatrième classe des essences naturelles.

ESSENCE ACIDE DE GIROFLE.

$C^{20}H^{12}O^{4} = 164$ ou 2 050.

1050. — **Extraction et propriétés de l'essence acide de girofle ou acide eugénique.** — Quand on distille de l'eau, tenant en suspension des clous de girofle, on obtient une huile aromatique formée de deux substances, dont l'une est acide. Pour séparer cette dernière, on distille l'huile brute de girofle avec une dissolution de potasse caustique. Le résidu de la distillation étant filtré laisse déposer une masse cristalline, dont on sépare, par l'addition d'un acide minéral, l'huile acide, qu'on purifie en la distillant dans un courant d'acide carbonique.

Cette huile, connue sous le nom d'*acide eugénique*, est incolore, rougit le tournesol, possède une forte odeur de girofle, bout à 243°, et sa densité est de 1,079.

On trouve de cette même huile acide dans l'essence de *piment*.

ESSENCES SULFURÉES

L'essence de moutarde sera pour nous le type des essences quaternaires.

ESSENCE DE MOUTARDE.

$C^{8}H^{5},AzS^{2} = 99$ ou 1,912,5.

1051. **Préparation et propriétés de l'essence de moutarde.** — Les graines de moutarde noire (*sinapis nigra*), de même que les amandes amères, ne renferment aucune espèce d'essence; si elles en fournissent, lorsqu'on distille leur tourteau avec de l'eau, cela tient à ce que deux de leurs principes immédiats, la *myrosine* et l'*acide myronique* réagissent l'un sur l'autre, et engendrent précisément l'essence dite de moutarde. Comme on ne connaît pas encore leur composition, on ne peut pas représenter, au moyen d'une équation, les réactions auxquelles ils donnent lieu par leur contact mutuel. Nous dirons seulement que, de même que l'on fait de toutes pièces l'essence d'amandes amères avec de l'*amygduline* et de la *synaptase*, on fait de l'essence de moutarde avec de l'acide *myronique* et de la *myrosine*. L'analogie va encore plus loin. Si l'on introduit un peu d'amygdaline

dans de l'émulsion d'amandes douces, l'odeur d'amandes amères se manifeste aussitôt : de même, si l'on introduit un peu d'acide myronique ou de myronate de potasse dans de l'eau où l'on aurait fait digérer du tourteau de graines de moutarde blanche, il s'en dégagera bientôt l'odeur caractéristique de l'essence de moutarde noire. C'est que la moutarde blanche renferme de la myrosine.

On obtient le *myronate de potasse* en faisant bouillir le tourteau d'amandes amères avec de l'alcool à 85° centésimaux : le résidu est pressé, puis traité par l'eau, à laquelle il abandonne du myronate de potasse et des matières mucilagineuses. Si l'on ajoute de l'alcool à la liqueur, ces dernières se déposeront, tandis que le myronate de potasse restera dissous. On l'isole, sous forme de cristaux, par l'évaporation.

En traitant par l'eau froide la farine de moutarde blanche, on obtient une liqueur qui, étant concentrée à une basse température, puis mêlée à de l'alcool, abandonne de la *myrosine*.

L'essence de moutarde est un liquide incolore dont les vapeurs irritent fortement les yeux et le nez. Elle désorganise promptement la peau, sa densité, à 15°, est de 1,010, et celle de sa vapeur est de 3,4. Elle bout à 148°.

1052. **Relations entre l'essence de moutarde et celle d'ail.** — On ne peut pas bien saisir la constitution de l'essence de moutarde sans connaître d'abord celle de l'*essence d'ail* C^6H^5S. Celle-ci paraît être une combinaison de soufre avec un hydrogène carboné ; et comme, dans cette combinaison, le soufre peut être remplacé par l'oxygène, on a considéré cet hydrogène carboné (C^6H^5) comme un radical auquel on a donné le nom d'*allyle*, et que MM. Cahours et Williamson ont reconnu être le radical de l'*alcool allylique*. L'essence d'ail étant donc le sulfure d'allyle, celle de moutarde en serait le sulfocyanure ; de sorte que la formule rationnelle de cette dernière essence serait C^6H^5,C^2AzS^2 ou C^8H^6,CyS^2. Quoi qu'il en soit, avec l'une de ces deux essences on peut reproduire l'autre, et les deux fournissent l'*oxyde d'allyle* (C^6H^5O) ou l'éther allylique ($C^{12}H^{10}O^2$). Nous devons cet heureux rapprochement aux recherches de MM. Wertheim, Wille et Gerhardt.

L'essence de moutarde se combine directement avec l'ammoniaque, et forme ainsi la *thiosinammine* (C^8H^8,AzS^2), corps cristallisé qui a toutes les propriétés des alcaloïdes. Cette même essence soumise à l'action de l'oxyde de plomb hydraté donne

naissance à un autre alcaloïde, la *sinapoline*, par suite de la réaction suivante :

$$\underbrace{2C^8H^5,AzS^2}_{\text{Essence de moutarde.}} + \underbrace{6PbO}_{\text{Oxyde de plomb.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{14}H^{12},Az^2O^2}_{\text{Sinapoline}} + \underbrace{4PbS}_{\text{Sulfure de plomb.}} + \underbrace{2(PbO,CO^2)}_{\text{Carbonate de plomb.}}$$

Enfin, on peut obtenir un troisième alcaloïde, la *sinammine*, en chauffant de la thiosinammine avec de l'oxyde de plomb :

$$\underbrace{C^8H^8,AzS^2}_{\text{Thiosinammine.}} + \underbrace{2PbO}_{\text{Oxyde de plomb.}} = \underbrace{C^8H^6A^2}_{\text{Sinammine.}} + \underbrace{2PbS}_{\text{Sulfure de plomb.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}}$$

On prépare de toutes pièces l'essence de moutarde en traitant le propylène iodé par le sulfocyanure de potassium.

(Zinin, Berthelot et Deluca).

La formation de l'essence de moutarde étant le résultat d'une action de contact qui rappelle celle d'un ferment, on devine quelles sont les précautions à prendre pour ne pas affaiblir la propriété rubéfiante de la farine de moutarde noire. On a observé que les sinapismes préparés avec de la farine vieillie ou avariée produisent peu d'effet, et que la farine même récente agit à peine lorsque, pour rendre le sinapisme plus efficace, on y introduit de l'eau bouillante. Dans le premier cas, la myrosine se dénature par l'action prolongée des agents extérieurs ; dans le second cas, par l'action d'une température trop élevée : ayant perdu ses propriétés primitives, elle n'a plus d'action sur l'acide myronique, il ne se forme plus d'essence de moutarde, et le sinapisme devient inefficace.

Beaucoup de plantes donnent des essences sulfurées, dont quelques-unes paraissent analogues à l'essence de moutarde ; telle est, par exemple, l'essence de *raifort* ; quant aux autres, elles n'ont pas encore été assez bien étudiées pour qu'on puisse assurer qu'elles se ressemblent par une constitution moléculaire commune.

Voici la liste des essences sulfurées les plus connues :

Essence d'oignon,
— d'assa fœtida,
— de poivre d'eau,
— d'arum maculatum,
— de lepidium latifolium,
— — ruderale,

Essence de lepidium sativum,
— — compositum,
— de houblon,
— de cochlearia officinalis,
— d'alliaria officinalis,
— de graine de tropæolum majus.

Ces essences se divisent en deux groupes : dans l'un d'eux on trouve les essences qui renferment de l'azote, dans l'autre celles qui ne sont point azotées.

RÉSINES

Nous avons déjà dit que, par l'action de l'air, les essences s'oxydent et se résinifient. D'un autre côté, si l'on pense que, dans la nature, les résines sont souvent accompagnées par des essences, et que fréquemment on remarque des rapports très-rapprochés de composition, on est porté à conclure que ces deux classes de corps ne peuvent pas être étudiées séparément.

Lorsqu'on fait des incisions aux tiges, aux branches et même aux racines de certains végétaux, il en découle un suc plus ou moins visqueux, quelquefois lactescent, qui se durcit peu à peu au contact de l'air, et finit souvent par devenir tout à fait solide et cassant. Sa nature chimique fut longtemps méconnue : on le considéra d'abord comme un principe immédiat, que l'on nomma, selon ses propriétés, tantôt *résine*, tantôt *gomme-résine*, tantôt *baume*.

Il fut nommé *résine* lorsque, étant supposé pur, il ne se dissolvait pas dans l'eau, mais bien dans l'alcool.

Lorsqu'on le croyait formé à la fois de résine et de gomme ; lorsque imparfaitement insoluble dans l'eau qu'il rendait lactescente, il ne trouvait d'autre dissolvant que l'acool étendu et bouillant, on l'appela *gomme-résine*.

Enfin, on lui donna le nom de *baume*, lorsqu'aux propriétés particulières des résines, il joignait celle d'être aromatique et de laisser sublimer par la chaleur un acide odorant et cristallisable en petites aiguilles.

Il n'est plus permis aujourd'hui de considérer toutes ces substances comme des principes homogènes. On sait, en effet, qu'elles ne sont que des mélanges plus ou moins complexes. Pour s'en convaincre, on n'a qu'à faire agir successivement divers agents sur le même suc résineux.

Toutefois, si on laisse de côté l'idée inexacte que l'on se faisait autrefois de ces matières, leurs dénominations n'impliquent pas moins une classification, que l'on adopte encore pour les étudier. Ainsi, les *résines*, les *gommes-résines* et les *baumes* représentent les trois principales divisions d'une classe très-nombreuse.

On subdivise les résines en deux groupes : 1° résines accompagnées d'une huile volatile ; 2° résines isolées.

Chaque groupe peut, à son tour, être divisé en deux *sous-groupes* : celui qui comprend les résines acides, et celui qui comprend les résines neutres.

Les baumes peuvent aussi être subdivisés en trois groupes : au premier appartiennent les baumes qui contiennent de l'*acide benzoïque;* au second ceux qui abandonnent aux alcalis de l'*acide cinnamique* ; le troisième renferme les baumes où les deux acides se trouvent réunis.

Voici cette classification réunie dans le tableau suivant :

CLASSIFICATION DES RÉSINES

Résines proprement dites..	résines avec essence....	acides.
		neutres.
	resines isolées..........	acides.
		neutres.
Gommes-résines.		
Baumes..................	à acide benzoïque.	
	à acide cinnamique.	
	aux deux acides réunis.	

Il serait aussi fastidieux que peu utile pour nous d'étudier tous ces corps. Nous nous bornerons à ceux qui nous offriront quelque intérêt à cause de leurs applications.

1052 *bis.* **Extraction et propriétés de la térébenthine et de la colophane.** — La *térébenthine ordinaire* fixera tout d'abord notre attention. La térébenthine la plus commune provient du *pinus larix* [1]. Pour l'extraire, on pratique des incisions dans une partie écorcée du tronc : la matière qui s'en écoule, et qu'on connaît sous le nom de *gemme*, est un mélange de résine et d'essence qu'il faut purifier. A cet effet, on expose au soleil ou

[1] Il existe plusieurs variétés de térébenthine, qui se distinguent par quelques caractères particuliers. Voici la liste des plus connues dans le commerce, et de l'arbre d'où provient chacune d'elles.

Térébenthine	de Bordeaux.........	provenant du *pinus*	*maritima.*
—	de Venise........ ..	— —	*picea.*
—	d'Alsace.............	— —	id.
—	des Vosges...........	— —	*larix.*
—	de Boston	— —	*australis.*
—	d'Amérique..........	— —	*strobus.*
—	de Hongrie	— —	*mughos.*
—	des monts Carpathes..	— —	*cimbra.*
—	du Canada...........	— —	*balsamea.*

à la chaleur d'une étuve la matière brute contenue dans des tonneaux mal joints ou dont le fond est percé de trous et recouvert de paille. Les premières portions qui s'écoulent sont les plus fluides et les plus pures : on les vend sous le nom de *térébenthine fine* ou *térébenthine au soleil.*

Un autre procédé d'épuration consiste à mettre la térébenthine brute dans un sac de toile, où l'on fait arriver de la vapeur. L'écoulement est si rapide que l'opération se termine en quelques heures.

Le résidu qui reste dans le sac et dans les tonneaux est fondu et filtré à chaud sur de la paille. Il sert à la préparation de la *colophane* et de l'*essence de térébenthine.*

Lorsqu'on distille dans un alambic 350 kilogrammes de térébenthine, on obtient environ 55 à 65 kil. ou 15,71 à 18,67 p. 100 d'essence de ce nom, et 200 à 220 kil. ou 57,14 à 62,85 p. 100 d'un résidu sec nommé *colophane*, ou *arcanson*, ou *brai sec.*

On pourrait retirer 20 à 21 p. 100 d'essence, et 70 p. 100 de brai, mais les vices de la fabrication actuelle déterminent une perte notable, qu'une fabrication plus rationnelle devra éviter.

Déjà depuis un certain nombre d'années, on a remplacé dans plusieurs usines la distillation à feu nu par la distillation au moyen de la vapeur surchauffée à 150 ou 200°.

Ce nouveau procédé imaginé par M. H. Violette, directeur de la salpêtrière de Lille, fournit de premier jet une essence très-pure et parfaitement incolore, qui n'a pas besoin d'être rectifiée, et donne 3 p. 100 de plus d'essence, ce qui est considérable, vu le prix élevé de ce produit, et présente l'immense avantage qu'il met à l'abri des incendies les établissements, qui jusqu'à ce jour n'ont jamais pu s'assurer.

Pour se convaincre de l'importance du procédé de M. Violette (dont on trouvera la description complète dans les mémoires de la Société Impériale des Sciences, de l'agriculture et des arts de Lille, pour 1862), il faut songer que la production annuelle de la térébenthine en France est environ de 150,000 tonnes, et représente une valeur de 27 millions de francs ; que cette industrie va en grandissant chaque jour, car il existe sur les bords de l'Océan et de la Méditerranée de vastes landes, dont le gouvernement encourage la plantation en pins, et qu'on consacre déjà chaque année une somme de 100,000 francs aux plantations des dunes, dont la superficie totale est d'environ 35,000 hectares.

On compte qu'un hectare de terre qui contient 160 à 200 pins, peut rendre 520 kil. de *gemme*, et 160 à 200 k. de *brai*.

Enfin l'Angleterre, ne produisant pas de térébenthine, offre un débouché immense à la France qui n'a d'autre concurrence sérieuse à redouter que celle que lui fait l'Amérique du Nord.

La colophane, ou *arcanson*, est une matière solide jaunâtre, fusible, inflammable, à cassure vitreuse. Elle est insoluble dans l'eau et se combine avec les alcalis pour former ce que l'on appelle improprement le *savon de résine*. Sa composition est représentée par $C^{40}H^{30}O^{4}$. Malgré la netteté de cette formule, la colophane n'est pas moins un mélange de deux et quelquefois de trois résines acides différentes (les acides *silvique*, *pimarique* et *pinique*); mais comme elles sont isomères, on conçoit comment l'analyse directe de la colophane donne un résultat très-net.

En comparant la composition de la colophane à celle de l'essence de térébenthine, on voit que la première diffère de la seconde par une molécule d'hydrogène de moins et deux molécules d'oxygène de plus.

$C^{20}H^{16}$ = une molécule d'essence de térébenthine.
$C^{20}H^{15}O^{2}$ = demi-molécule de colophane.

Ce rapprochement peut faire croire que la colophane n'est que de l'essence de térébenthine oxydée.

La colophane donne par la distillation plusieurs carbures d'hydrogène volatils et laisse du goudron.

Voici la composition et le point d'ébullition de ces carbures, d'après Pelletier et Walter :

Rétinaphte.......	= $C^{14}H^{8}$	bout à 108°	liquides.
Rétinyle.........	= $C^{18}H^{12}$.........	— à 150°	liquides.
Rétinole.........	= $C^{32}H^{16}$.........	— à 240°	liquides.
Rétistérène, isomère de la naphtaline..		— à 335° et fond à 67°.	

Ces carbures liquides ont été employés dans la préparation du *gaz de résine*.

Lorsqu'on brasse la colophane encore chaude avec le dixième de son poids d'eau, on obtient la *résine commune*, qui est opaque, moins colorée, moins fragile et plus fusible que la colophane.

La résine commune, mêlée avec du soufre et du suif, sert au calfatage des navires et à la préparation du mastic des fontainiers[1].

[1] Mélange d'une partie de résine et de deux parties de brique finement pulvérisée, fondues ensemble.

Le *baume de copahu*, les *résines*, *animé*, *élémi*, *mastic* et la *cire de palmier* se rapprochent de la térébenthine, en ce sens qu'elles sont aussi formées d'une résine et d'une essence.

1053. **Nature et propriétés du succin.** — Le succin, bien que de nature fossile, ne doit pas moins être considéré comme une résine de la première division. On rencontre le succin en quantité notable dans les sables d'alluvion de la mer Baltique, et quelquefois dans les couches de lignite. Il paraît provenir de l'espèce d'arbre qui l'accompagne dans ses gisements, et l'on croit que, dans le principe, il n'était qu'une résine dissoute dans une essence. En effet, le succin présente parfois l'empreinte des branches et de l'écorce sur lesquelles il s'est figé. Il renferme souvent dans son intérieur beaucoup d'insectes, dont quelques-uns sont si déliés qu'ils font supposer que la masse où ils sont engagés était jadis liquide.

Le succin forme des rognons jaunes et transparents assez semblables à la gomme, mais plus fragiles. Sa cassure est conchoïde, sa couleur varie du jaune au brun, sa densité est de 1,081, il fond à 287°, brûle en répandant une odeur aromatique, et laisse un résidu charbonneux. L'alcool absolu et l'éther n'en dissolvent que 10 à 12 p. 100 de leur poids. Après avoir été fondu, le succin devient complétement soluble dans l'alcool.

ACIDE SUCCINIQUE.

$C^8H^6O^8 = 118$ ou 1475.

1054. **Propriétés et préparation de l'acide succinique.** — Le succin renferme un acide connu sous le nom d'*acide succinique*, qu'on peut isoler en traitant le succin par les alcalis, ou en le soumettant à la distillation.

L'*acide succinique* se présente sous la forme des cristaux incolores, transparents, inodores, d'une saveur nauséabonde. L'eau bouillante en dissout la moitié de son propre poids, et l'eau froide un cinquième. Il est très-soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther. Il fond à 180°, bout à 235° et peut être sublimé à des températures plus basses.

Cet acide est biatomique, et donne par conséquent deux classes de sels :

Les succinates neutres........ $= (MO)^2C^8H^4O^6$
Les succinates acides......... $= MO,HO,C^8H^4O^6$

En distillant une ou deux fois de l'acide succinique normal

avec de l'acide phosphorique anhydre, on obtient de l'acide succinique anhydre sous la forme d'une masse cristalline d'une grande blancheur. On peut obtenir ce même anhydride soit en chauffant l'acide succinique ordinaire avec du perchlorure de phosphore, soit en faisant bouillir très-vite l'acide succinique dans une cornue, et en absorbant l'eau à mesure qu'elle se condense.

L'acide succinique normal résiste à l'action du chlore, de l'acide azotique bouillant, du mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, mais il se combine avec les vapeurs d'acide sulfurique anhydre et forme l'acide sulfo-succinique ($C^6H^6O^8,2SO^3+2aq$).

Le succin n'est pas la seule source de cet acide. On peut en préparer des quantités considérables en faisant agir l'acide azotique sur les corps gras. M. Dessaignes l'a obtenu en oxydant l'acide butyrique, ou encore en chauffant à 100°, et pendant plusieurs jours dans un tube scellé à la lampe, de l'acide tartrique humide, de l'iode et du phosphore, ces deux derniers corps dans les proportions voulues pour former du deutoiodure de phosphore.

MM. Maxwell et Simpson ont obtenu de l'acide succinique en faisant agir la potasse sur le cyanure d'éthylène ($C^4H^4,2Cy$). L'*asparagine* et le *malate de chaux* peuvent, par une espèce de fermentation, en fournir à leur tour sous forme de *succinate d'ammoniaque*. (Piria.)

Pour le préparer au moyen de ce dernier procédé, on prend 1 kilog. 1/2 de malate de chaux brut tel qu'on l'obtient avec le suc du sorbier : après deux ou trois lavages à l'eau, on en fait une pâte dans une terrine, avec 5 kilogrammes d'eau chauffée à 40°, et l'on ajoute à ce mélange 120 grammes de fromage pourri, préalablement réduit avec de l'eau à l'état d'émulsion. Le mélange, abandonné à une température de 30° à 40°, développe bientôt du gaz acide carbonique : dès que le dégagement cesse, on rassemble sur une toile le dépôt cristallin de succinate de chaux qui se trouve mêlé de carbonate; on le lave plusieurs fois à l'eau, puis on en sépare l'acide succinique au moyen de l'acide sulfurique. A cet effet, on délaie le succinate de chaux dans l'acide sulfurique dilué jusqu'à cessation de toute effervescence, et l'on note la quantité d'acide employé. On ajoute ensuite à la bouillie une nouvelle quantité d'acide égale à la première, et l'on fait bouillir le mélange jusqu'à ce qu'il ait

perdu toute consistance grenue. On filtre par une toile le liquide qui nage au-dessus du dépôt de sulfate de chaux, et on le concentre par évaporation. Dès qu'il est assez évaporé pour former pellicule, on y ajoute par petites portions de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de sulfate de chaux. Ordinairement, le liquide se prend alors en une bouillie qu'on lave pour dissoudre l'acide succinique. La solution aqueuse donne ensuite, par l'évaporation, des cristaux de cet acide qu'on purifiera par de nouvelles cristallisations et qu'on décolorera au besoin par le charbon animal. Enfin on lui enlève les traces de sulfate de chaux qu'il pourrait encore contenir, en le traitant par l'alcool, ou en le sublimant.

Lorsque, pendant la fermentation, qui doit être lente et calme, il se dégage de l'hydrogène, c'est un signe que l'acide succinique déjà formé subit à son tour une sorte de fermentation qui le fait passer à l'état d'acide butyrique.

De son côté M. Smith, en faisant agir pendant plusieurs heures en vase clos et à 120°, l'acide iodhydrique sur la dissolution concentrée d'acide malique ou d'acide tartrique, a obtenu de l'acide succinique, en vertu des réactions suivantes.

$$\underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Ac. malique.}} + \underbrace{2IH}_{\text{Ac. iodhydrique.}} = \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Ac. succinique.}} + 2I + 2HO$$

$$\underbrace{C^8H^6O^{12}}_{\text{Ac. tartrique.}} + 4IH = C^8H^6O^8 + 4I + 4HO$$

Ainsi donc, avec des corps gras et avec les acides tartrique et malique, on peut faire de l'acide succinique ; ajoutons qu'avec cet acide, préalablement modifié par le brome, on peut faire les acides tartrique et malique.

(KEKULÉ, PERKIN et DUPPA.)

De tous les succinates, celui d'ammoniaque est le seul qui soit employé pour séparer le peroxyde de fer du protoxyde, ainsi que de plusieurs autres oxydes métalliques.

On prépare ce réactif en neutralisant l'acide succinique par de l'ammoniaque. La solution, neutre d'abord, s'acidifie en s'évaporant, et fournit des prismes à six faces, fort solubles dans l'eau, inaltérables à l'air, et pouvant se sublimer sans altération. La formule de ce sel acide est $H^3Az,(HO)^2,C^8H^4O^6$.

1055. **Caractères de la résine copal.** — Parmi les résines

les plus employées, dépourvues d'essence, nous citerons la *résine copal*, qui s'écoule de l'*hymenea verrucosa*.

On distingue dans le commerce trois variétés principales de copal, le *dur*, le *demi-dur* et le *tendre*. Les deux premiers sont réservés à la préparation des vernis gras, le dernier est destiné aux vernis fins qui ne peuvent servir qu'à l'intérieur.

Le copal dur vient de Calcutta ou de Bombay; le premier est préférable au second. Le copal demi-dur vient d'Afrique.

On ne connaît aucun dissolvant des copals dur et demi-dur, et l'on n'a d'autre moyen de les dissoudre dans le mélange d'essence de térébenthine et d'huile de lin siccative, qui est le véhicule employé dans la fabrication du vernis, qu'en décomposant préalablement ces résines par la chaleur. Le degré de cette altération ignée a une grande importance; aussi, M. Violette est-il parvenu par de nombreuses expériences à le fixer à 360° et à limiter la continuation de cette température jusqu'à ce que le copal ait perdu de 20 à 25 centièmes de son poids, ou, en d'autres termes, jusqu'à ce que l'*huile de copal*, qui se sépare par distillation sous l'influence de la chaleur, représente le cinquième ou le quart de la résine soumise à l'expérience. Le copal qui, dans ces conditions, a subi la température de 360° devient soluble, même à froid, dans l'essence de térébenthine; celui, qui à la même température n'aurait perdu que le dixième de son poids, ne se dissoudrait que dans l'essence de térébenthine épaissie par une longue exposition à l'air et à la lumière.

L'*huile de copal* est un liquide jaunâtre, dont la densité est de 0,80; elle brûle à l'air, en répandant une vive clarté, elle est soluble dans l'huile et l'essence de térébenthine; elle dissout les copals tendres et demi-durs, et pourrait être employée avantageusement dans la confection des vernis, surtout si l'on parvenait à la dépouiller de son odeur forte et persistante.

Le *copal tendre* est un corps insoluble dans l'alcool anhydre, qui se ramollit dans l'alcool bouillant, et finit par y devenir soluble après qu'il a éprouvé l'action de la vapeur de l'alcool lui-même : il se gonfle dans l'éther et s'y dissout ensuite.

Lorsque, après avoir été broyé, on le garde à l'étuve pendant un mois, il subit un commencement de combustion et devient très-soluble dans l'alcool et l'éther.

Le copal paraît formé de cinq résines différentes, dont une seulement serait neutre.

La *gomme laque*, qui est aussi formée de cinq résines et qui est si employée[1]; la *résine icica*, formée seulement de trois résines; celle de *jalap*, souvent employée en médecine; celles de la *racine de rhubarbe* et de *gaïac*, se groupent autour de la résine copal.

La *gomme ammoniaque* (résine de l'*heracleum gummiferum*), l'*assa fœtida*, l'*euphorbe*, le *galbanum*, le *sang-dragon*, la *gomme gutte*, la *myrrhe*, le *sagapenum*, l'*encens*, la *scammonée* font partie de la division des *gommes-résines*. Presque toutes ces substances sont employées en médecine.

BAUMES.

1056. Nature des baumes. Benjoin. Baumes du Tolu et du Pérou. — Nous avons dit que les *baumes* sont des résines contenant de l'acide benzoïque ou cinnamique. D'après les recherches de M. Frémy, il semble très-probable que ce que nous appelons *baume* n'est qu'une essence que l'air a altérée.

Le *benjoin*, si employé en parfumerie et même en médecine[2], est un baume à acide benzoïque. Nous savons déjà qu'il sert de matière première pour la préparation de cet acide.

Il paraît que le benjoin, au moment où il vient d'être sécrété, contient deux substances liquides différentes : l'une qui deviendra la partie résineuse, l'autre l'acide benzoïque.

Le *baume du Tolu*, qui provient du *toluifera balsamum*, se compose d'acide cinnamique ($HO,C^{18}H^7O^3$) et de deux résines, dont l'une a pour formule $C^{12}H^{38}O^6$, et l'autre $C^{36}H^{20}O^{10}$. Traitées par

[1] C'est la *gomme laque* qui, sous forme de petits bâtons ou d'écailles, sert à souder les pièces de terre et de faïence. Elle entre aussi dans la fabrication de la *glu marine* et de la *cire à cacheter*.

La cire à cacheter est formée de 48 parties de laque en écailles, de 12 parties de térébenthine, de 1 partie de baume du Pérou et de 36 parties de vermillon. On remplace le vermillon par du vert-de-gris, quand on veut de la cire verte, ou par du noir de fumée, quand on en veut de la noire.

[2] Il sert principalement à la préparation de l'*eau hémostatique de Pagliari*, dont voici la formule.

On fait bouillir pendant 6 heures, dans un pot de terre vernissée, un mélange formé de 1 partie d'alun, $\frac{1}{2}$ de benjoin, et 10 parties d'eau. On agite sans cesse la masse dont le volume doit être entretenu constant par des additions successives d'eau bouillante. On filtre la liqueur, et on la conserve dans des vases en verre hermétiquement fermés.

Suivant les essais de M. Sédillot, cette eau a la propriété de coaguler complétement le sang, lorsqu'elle y est mêlée dans la proportion d'un cinquième.

La teinture alcoolique de benjoin est recommandée pour cicatriser les crevasses du sein. On l'applique avec un pinceau très-moyeux.

l'acide azotique, puis soumises à la distillation, ces résines donnent de l'essence d'amandes amères. Distillées à sec, elles produisent le *benzoène* ($C^{14}H^8$), substance qui a été étudiée avec soin par M. Deville.

Le *baume du Pérou* est tantôt liquide, tantôt solide. Le baume liquide contient une résine, de l'acide cinnamique et deux substances, dont l'une est liquide (la *cinnaméine*, $C^{54}H^{26}O^8$), l'autre solide (la *métacinnaméine*, $C^{18}H^8O^2$) : la première, soumise à l'action de la potasse, se décompose en acide cinnamique et en *péruvine*[1] : par le simple contact avec l'acide sulfurique, elle s'assimile les éléments de quatre molécules d'eau et se résinifie ; la seconde se transforme, à son tour, par l'action de la potasse, en acide cinnamique.

Il paraît résulter de tous ces faits (dont on doit la connaissance à M. Frémy) que la résine et l'acide cinnamique du baume du Pérou proviennent, l'une de l'hydratation de la *cinnaméine*, l'autre de l'oxydation de cette dernière et à la fois de la *métacinnaméine*, et que ces deux substances ne diffèrent entre elles que par les éléments de deux molécules d'eau :

$$\underbrace{3C^{18}H^8O^2}_{\text{Métacinnaméine.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{54}H^{26}O^8}_{\text{Cinnameine.}}$$

Si l'on fait abstraction des résines employées en médecine ou en parfumerie, le principal usage de ces substances est de servir à la confection des vernis[2].

[1] Matière neutre dont la formule est $C^{18}H^{12}O^2$, el qui a la propriété de se transformer en essence d'amandes amères, dès qu'on la traite par l'acide azotique.

[2] Les vernis sont généralement des dissolutions de résines, de gommes-résines ou de baumes dans l'alcool, les essences, les huiles grasses siccatives. Voici quelques recettes des principaux vernis.

Vernis à l'alcool.

6 parties sandaraque.
3 parties mastic.
1 partie résine élémi.
½ partie térébenthine de Venise.
4 parties verre pilé.
32 parties alcool absolu.

Quand la dissolution est opérée, on filtre la liqueur à travers du papier dans un entonnoir recouvert. On applique ce vernis sur des objets durs, tels que tabatières, étuis, etc., etc. On peut y substituer le vernis à la *gomme laque*.

Vernis à la gomme laque.

6 à 8 parties gomme laque en écailles, pulvérisée, et exposée à l'air depuis un an.
3 à 4 parties sandaraque.
1 partie térébenthine de Venise.

CAOUTCHOUC.

1057. Provenance, préparation et caractères du caoutchouc. — La provenance, la composition chimique, les propriétés du *caoutchouc* et de la *gutta-percha*, assignent à ces deux

4 parties verre pilé.
60 parties alcool.
Si la laque est préalablement blanchie par le chlore, on obtient un vernis presque incolore.

Vernis très-brillant qui n'a besoin ni de poli ni de ponçage.

120 parties succin fondu.
120 parties sandaraque.
120 parties mastic.
1000 parties alcool absolu.
On fait digérer au bain de sable jusqu'à dissolution, et on remue de temps en temps.

Vernis à poncer pour les meubles.

500 parties gomme laque préparée.
1000 parties alcool.
La dissolution doit être faite à 50° dans un matras fermé avec une vessie.

Vernis pour chaises, tables, etc., etc.

90 parties copal fondu, pulvérisé et exposé à l'air pendant un an.
65 parties térébenthine de Venise.
180 parties sandaraque.
90 parties mastic.
1000 parties alcool.
125 parties verre pilé.

Vernis pour bois, fil de fer, grilles et galeries.

69 parties sandaraque.
60 parties laque préparée.
120 parties résine blanche,
120 parties térébenthine de Venise.
120 parties verre pilé.
1000 parties alcool.
On dissout le tout à une douce chaleur.

Vernis à l'essence de térébenthine.

24 parties mastic.
3 parties térébenthine de Venise.
1 partie camphre.
10 parties verre pilé.
72 parties essence de térébenthine.
On l'applique sur les peintures à l'huile, les cartes géographiques, les dessins et les gravures. Le papier doit être préalablement enduit avec une dissolution de colle de poisson, qui empêche que le vernis ne pénètre à travers le papier et ne le rende transparent.

Vernis à l'essence, dit vernis mutatif.

120 parties laque en grains.
120 parties sandaraque ou mastic.
15 parties sang-dragon.

substances, une place à la suite des essences et des résines.

On trouve le caoutchouc dans le suc de plusieurs euphorbiacées. Il provient de Java et de diverses parties de l'Amérique du Sud, comme le Brésil et la Guyane. Les arbres qui le fournissent sont le *siphonia cahuchu* et le *ficus elastica*.

Pour obtenir le caoutchouc, on pratique aux arbres des incisions par lesquelles s'écoule un suc qu'on reçoit sur des moules en argile sèche, ayant la forme de bouteilles arrondies ou ellipsoïdales : le liquide s'épaissit à l'air et forme des couches qui se soudent en se superposant. Lorsque l'épaisseur du suc concrété a atteint 4 à 5 millimètres, et que la solidification est suffisante, on brise la terre, on la fait sortir par le goulot de l'enveloppe solidifiée et l'on obtient ainsi le *caoutchouc brut* en forme de poires creuses. Quelquefois le moulage se fait sur une plaque de terre que le suc enveloppe.

Le caoutchouc pur est solide, blanc, translucide, et sa densité est de 0,924. A une température douce il est souple et élastique : ses surfaces exemptes de tout corps étranger, et coupées récemment, adhèrent et se soudent entre elles dès qu'on les met en contact les unes avec les autres, même sous une faible pression. Près de 0° ou au-dessous, il subit une contraction notable,

2 parties curcuma.
150 parties verre pilé.
60 parties térébenthine de Venise.
980 parties essence de térébenthine.

Ce vernis est appelé *mutatif* ou *changeant*, parce qu'étant appliqué sur les métaux, tels que cuivre, laiton, étain, ou sur des meubles ou b iseries, il leur communique une couleur et un éclat qui, pour l'aspect, les rapproche des métaux précieux.

Vernis couleur d'or.

8 parties laque en grains.
8 parties sandaraque.
4 parties térébenthine de Venise.
1 partie sang-dragon.
$\frac{1}{4}$ partie curcuma.
64 parties essence.

Vernis à graver sur cuivre.

46 parties cire jaune.
30 parties mastic.
13 parties asphalte.

Vernis pour graver sur verre.

15 parties mastic.
30 parties cire.
7 parties asphalte.
2 parties térébenthine.

devient dur, très-peu adhésif, à peine extensible. Il ne reprend ses caractères primitifs qu'à 35° ou à 40°.

Le caoutchouc perd beaucoup de sa ténacité et se ramollit lorsqu'il est exposé à la vapeur d'eau. Chauffé de 45° à 120°, il perd sa consistance, et ses morceaux deviennent de plus en plus susceptibles de s'agglutiner entre eux; entre 148° et 155°, il devient visqueux, et adhère aux corps durs et secs; vers 200°, il fond; entre 200° et 230°, il est huileux et très-brun[1]. Mis en contact avec un corps en ignition, il s'allume et brûle avec une flamme lumineuse produisant beaucoup de fumée.

En examinant au microscope des lamelles très-minces en caoutchouc, on y observe des pores très-multipliés, irrégulièrement arrondis, communiquant entre eux, qui se dilatent sous l'influence capillaire des liquides dépourvus de pouvoir dissolvant sur la substance elle-même.

La porosité du caoutchouc explique sa facile pénétrabilité par différents liquides qui n'ont pas d'action chimique notable sur lui. L'eau offre un des exemples les plus intéressants de ce phénomène. D'après M. Payen, 100 parties de tranches minces de deux variétés de caoutchouc[2], immergées pendant trente jours dans l'eau, en ont absorbé, les unes 18,7, les autres 26,4.

Plusieurs carbures d'hydrogène liquides obtenus par la distillation du goudron de houille, l'essence de térébenthine parfaitement anhydre, le sulfure de carbone, la benzine et l'éther gonflent le caoutchouc et le dissolvent en partie : les huiles grasses n'en dissolvent que très-peu, l'eau et l'alcool point.

L'action partielle des dissolvants prouve que le caoutchouc n'est pas une substance homogène. En effet, M. Payen a trouvé dans le caoutchouc du commerce : 1° le caoutchouc facilement soluble, ductile, adhésif; 2° une matière tenace, élastique, dilatable, peu soluble; 3° des matières grasses; 4° une essence; 5° une substance colorante; 6° des matières azotées; 7° de l'eau

[1] Dans cet état, il est très-propre à préserver de l'oxydation le fer et l'acier.

[2] On distingue, dans le commerce, 4 variétés de caoutchouc :

1° Caoutchouc blanc opaque en masses plus ou moins volumineuses;

2° Caoutchouc en feuilles ou lames irrégulières légèrement jaunâtres et translucides;

3° Caoutchouc en feuilles épaisses, ou masses globuleuses, creuses ou pleines, ayant une teinte brune grisâtre et opaque;

4° Caoutchouc brun plus ou moins translucide, et jaune fauve lorsqu'on le découpe en tranches minces.

dont la proportion peut s'élever jusqu'à 26/100. D'après MM. Cloez et Girard, le caoutchouc renferme aussi de petites quantités de chlore et de soufre.

Le meilleur dissolvant du caoutchouc est un mélange composé de 6 à 8 parties d'alcool anhydre et de 100 parties de sulfure de carbone. En effet, si l'on ajoute cette proportion d'alcool à du sulfure de carbone contenant assez de caoutchouc pour se maintenir à l'état d'une gelée légèrement consistante, trouble ou opaline, on voit s'opérer une liquéfaction et une clarification rapides [1].

Le caoutchouc a pour formule C^8H^7. Lorsqu'on le distille, il donne différents carbures d'hydrogène, parmi lesquels il en est deux (*caoutchéine*, et *hévéène*) qui sont isomères avec le gaz oléfiant; quelques autres ont la composition de l'essence de térébenthine; la plupart dissolvent bien le caoutchouc sec et divisé.

Le chlore liquide ou gazeux attaque à peine le caoutchouc. Les acides sulfurique et azotique concentrés l'altèrent rapidement, surtout lorsqu'ils sont mêlés en proportions équivalentes. L'acide chlorhydrique, tous les acides faibles, la plupart des gaz et les solutions alcalines n'exercent sur lui aucune action appréciable.

Le soufre se combine directement avec le caoutchouc, pourvu que la température soit à 140° ou 160° : cette combinaison a même lieu à froid par l'intermédiaire de certains dissolvants spéciaux. Suivant les conditions de l'expérience, le caoutchouc peut, en se combinant avec le soufre, devenir sec, très-dur, fragile, ou, au contraire, acquérir une souplesse et une élasticité que les différentes températures ne changeront plus désormais. Dans ce dernier cas, il porte le nom de *caoutchouc vol*

1 Pour étirer le caoutchouc en fils, on prépare une pâte en employant le sulfure de carbone mêlé avec 5 centièmes d'alcool ordinaire : celui-ci contient 15 centièmes d'eau qui s'opposent à la dissolution. On réunit ainsi les conditions favorables d'un gouflement du caoutchouc qui aide à malaxer la matière et facilite son passage à la filière, sans opérer une véritable dissolution qui diminuerait beaucoup la ténacité du produit.

En soumettant à 100° des fils assez tendus pour que leur longueur soit sextuplée, leur longueur actuelle devient permanente, et ils se prêtent à une deuxième extension semblable en sorte que, en réitérant plusieurs fois de suite l'extension acquise, la longueur primitive se trouve augmentée dans un rapport considérable. Le diamètre étant diminué en proportion de cet énorme allongement, les fils parviennent à un degré extrême de finesse.

La découverte de cette nouvelle propriété du caoutchouc est due à M. Gérard.

canisé. C'est sous cette forme, dans laquelle il ne redoute plus ni les chaleurs tropicales, ni les froids polaires, que l'industrie l'utilise pour le faire servir à une multitude d'usages.

MM. Hancock et Broding volcanisent le caoutchouc à chaud, soit en en immergeant des feuilles, pendant dix à quinze minutes, dans le soufre fondu à 120°, soit en le triturant à chaud avec 10 à 12 centièmes de soufre, ou bien avec 7 centièmes seulement, auxquels on en ajoute 5 de carbonate de plomb.

M. Parkes, de Birmingham, volcanise le caoutchouc à froid. Son procédé a l'immense avantage d'être applicable à des objets confectionnés et de ne pas leur communiquer d'odeur désagréable. Voici comment il opère :

Il plonge les objets en caoutchouc façonné dans une liqueur formée de 100 p. de sulfure de carbone et de 2,5 p. de protochlorure de soufre : au bout d'une minute, il les retire et les dessèche à l'aide d'un courant d'air, dans une étuve chauffée à 22° ou 25°; dès que ces objets sont secs, il les plonge de nouveau dans le mélange liquide, où ils restent environ une minute et demie : il les fait sécher comme la première fois, les lave dans une faible solution alcaline, puis dans l'eau commune.

Dans cette opération, le caoutchouc, dont on supposera l'épaisseur égale à 2 ou 3 millimètres, absorbe quatre fois son poids de la dissolution et retient de 10 à 15 centièmes de soufre. Si l'on volcanisait du caoutchouc dont l'épaisseur serait moindre, on augmenterait la dose du chlorure de soufre et on diminuerait la durée de l'immersion : on ferait le contraire si l'on avait à volcaniser des feuilles dont l'épaisseur serait plus forte que 3 millimètres.

On peut aussi volcaniser le caoutchouc en le laissant immergé, pendant deux à trois heures, dans du soufre fondu à 112° ou à 116°, et en l'exposant ensuite pendant quelques minutes à une température comprise entre 150 et 160°. Enfin, suivant M. Payen, on volcanise encore le caoutchouc en le mêlant, à l'aide d'un broyeur mécanique, avec 12 à 20 centièmes de fleurs de soufre, et en le chauffant ensuite à 150° ou à 160°.

Si les applications du caoutchouc ordinaire sont très-nombreuses, celles du caoutchouc volcanisé le sont encore davantage : cela est dû à son imperméabilité absolue, à sa souplesse, à son inaltérabilité et à sa facilité à prendre toutes les formes. On en a fait des appareils chirurgicaux, des coussins électriques, des courroies, des fils, des ressorts, des rouleaux, des tubes, des ro-

binets, des chaussures, des vêtements, des mastics inaltérables[1], etc., etc.

GUTTA-PERCHA.

1058. Provenance et caractères de la gutta-percha. — Depuis quelques années, il nous arrive de l'île de Singapore, des îles Malaises et de la péninsule de Malacca, une substance analogue au caoutchouc et qui porte le nom de *gutta-percha.* C'est l'*isonandra percha* de Hooker (famille des *sapotées,* genre *bassia butyracea*) qui la fournit.

La gutta-percha du commerce, outre quelques matières étrangères, telles que sels solubles et insolubles, substances organiques azotées, grasses, colorantes et oxyde de fer, se compose essentiellement d'un carbure d'hydrogène isomère de l'essence de térébenthine ($C^{20}H^{16}$).

D'après les expériences de M. Baumhauer, ce carbure est très-altérable à l'air et forme assez promptement une série de produits oxydés dont on a nettement isolé deux espèces.

$$C^{20}H^{16}O$$
$$C^{20}H^{16}O^{2}$$

L'oxydation s'étend jusqu'à donner de l'acide formique.

Voici comment M. Baumhauer isole la *gutta* à l'état pur. Après avoir purifié la gutta ordinaire par l'eau et l'acide chlorhydrique, il la traite par l'éther bouillant; la dissolution est à peu près complète, sauf quelques flocons noirs, résidus de tannin, que l'on sépare par le filtre. Par le refroidissement de la dissolution éthérée, la gutta se dépose en bouillie d'aspect cristallin : on exprime et on réitère ce traitement jusqu'à ce que les eaux-mères refroidies se volatilisent sans résidu. Le produit solide constitue la gutta, d'abord insoluble dans l'éther froid, elle y devient soluble après quelque temps d'exposition à l'air, évidemment par suite d'altération.

[1] M. Maissiat a trouvé un mastic au caoutchouc qui paraît devoir rendre de grands services. Il le prépare en mêlant de la chaux éteinte à du caoutchouc fondu à 210°; si l'on veut que le mastic soit mou, la quantité de la chaux sera la moitié de celle du caoutchouc; si on le veut plus ferme quoiqu'un peu souple, les deux quantités seront égales. Ces mastics, toujours ductiles, interposés entre le goulot d'un flacon et un obturateur usé sur les bords, produisent une fermeture hermétique. Si l'on tenait à ce que la surface extérieure du mastic séchât, on emploierait pour 2 parties de caoutchouc, 1 partie de chaux et 1 partie de minium.

Réduite en poudre, la gutta est blanche, elle fond à 100° et devient transparente; à 150° elle acquiert une consistance visqueuse et se décompose à 180°, en abandonnant un liquide huileux. A 210° la masse se boursoufle et se remplit de bulles de gaz.

L'ozone attaque fortement la gutta; pas plus que le caoutchouc volcanisé, elle ne peut servir dans la préparation de ce gaz. Le gaz chlorhydrique l'attaque également.

Mêlée à deux fois son poids de caoutchouc et volcanisée, elle sert à confectionner les objets auxquels conviennent une fermeté plus grande et une extensibilité moindre que celle du caoutchouc.

GLUCOSIDES

Nous terminerons l'étude des sécrétions neutres végétales en parlant de quelques-unes de ces substances qui paraissent propres seulement à certaines plantes et qui ont le caractère distinctif de produire du glucose lorsqu'elles se décomposent dans certaines conditions particulières. C'est à cause de ce caractère qu'on leur a donné le nom générique de *glucosides*.

SALICINE.

$C^{26}H^{18}O^{14} = 286$ ou 3575.

1059. **Préparation et propriétés de la salicine.** — Dans l'écorce du *salix alba* et du *populus tremula* existe une substance qu'on appelle *salicine* et qu'on isole par le procédé suivant :

On fait bouillir de l'écorce de saule dans de l'eau, et l'on verse dans la décoction une certaine quantité de sous-acétate de plomb, qui donne lieu à un dépôt abondant; on filtre la liqueur et l'on précipite par l'acide sulfurique l'excès de plomb qu'elle contient : la dissolution, étant évaporée, laisse déposer la *salicine* sous la forme de cristaux. On peut aussi préparer cette substance en faisant bouillir de la *populine* (principe neutre cristallisable des feuilles du *populus tremula*) avec de l'eau de baryte.

La salicine cristallise en aiguilles blanches, inodores, amères et neutres. Elle fond à 120° et se décompose à une température plus élevée. Elle est insoluble dans l'éther, soluble dans 20 parties d'eau froide, et en toute proportion dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Ses dissolutions sont *lévogires*. Elle paraît anhydre, puisqu'elle se décompose avant de diminuer de poids. L'acide sulfu-

rique concentré la colore en rouge; ce qui explique pourquoi l'écorce de saule et de peuplier devient rouge dans les endroits où on la touche avec cet acide.

La salicine, bouillie avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu, s'assimile les éléments de deux molécules d'eau et se dédouble en *glucose* et en un corps résineux, la *salirétine*.

$$\underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\text{Salicine.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{Salirétine.}}$$

La *synaptase* fait subir à la salicine une transformation analogue, à cela près qu'il se forme une substance cristallisable, la *saligénine*.

$$\underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\text{Salicine.}} + \underbrace{4HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Saligénine.}}$$

La saligénine et la salirétine ne diffèrent que par les éléments de 2 équivalents d'eau, et la première de ces deux substances peut être transformée dans la seconde par l'action des acides étendus.

L'acide azotique (à 20° aréométriques), mis en contact pendant quarante-huit heures avec la salicine, lui enlève 2 équivalents d'hydrogène et la transforme en une matière cristallisable, l'*hélicine*.

$$\underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\text{Salicine.}} - 2H = \underbrace{C^{26}H^{16}O^{14}}_{\text{Hélicine.}}$$ [1]

L'acide azotique concentré transforme la salicine en *acide oxalique* et en *acide carbazotique*.

Enfin, la salicine, soumise à l'action oxydante d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, absorbe de l'oxygène, en se décomposant en acide formique et en acide salicyleux (essence de *spiræa ulmaria*, ou reine des prés)[2].

[1] L'*hélicine* cristallisée renferme 3 équivalents d'eau qu'elle perd à 100°.

[2] On peut encore obtenir l'*acide salicyleux*, en soumettant l'helicine à l'action de la levûre de bière ou de la synaptase :

$$\underbrace{C^{26}H^{16}O^{14}}_{\text{Hélicine.}} + \underbrace{4HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Ac. salicyleux.}}$$

Cet acide, ou si l'on veut cette essence, est employé comme un excellent diurétique.

$$\underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\text{Salicine.}} + 14O = \underbrace{6C^{2}H^{2}O^{4}}_{\text{Ac. formique.}} + \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Ac. salicyleux.}}$$

Lorsqu'on chauffe l'acide salicyleux avec un excès d'hydrate de potasse, il y a décomposition d'eau, il se dégage de l'hydrogène, et l'oxygène équivalent se fixe sur l'acide salicyleux et le fait passer à l'état d'acide salicylique. En effet, si après que le dégagement de l'hydrogène a cessé, on dissout la masse dans l'eau, et si l'on verse dans la dissolution un léger excès d'acide chlorhydrique, il s'y formera un dépôt cristallin d'acide salicylique. Cet acide ne diffère de celui dont il dérive que par 2 équivalents d'oxygène de plus.

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Ac. salicyleux.}} + 2O = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{6}}_{\text{Ac. salicylique.}}$$

M. Buchner a trouvé que les boutons à fleurs de la *spiræa ulmaria* contiennent de la salicine, et il attribue à la présence de cette substance celle de l'acide salicyleux (huile essentielle) dans la plante. Cet acide proviendrait d'une action oxydante. En effet, après la floraison, on ne trouve presque plus d'essence.

La formation spontanée de l'acide salicyleux a été remarquée aussi dans le règne animal par M. Liebig. Le *Chrysomele populi*, larve qui vit sur le saule et le peuplier, doit sa forte odeur à l'acide salicyleux qu'on trouve dans son économie.

La salicine a été découverte par M. Leroux, et étudiée par plusieurs chimistes, particulièrement par M. Piria.

POPULINE.

$C^{40}H^{22}O^{16} + 4aq. = 426$ ou 5325.

1060. Préparation et propriétés de la populine. — Par un procédé analogue à celui qui sert à extraire la salicine, on peut tirer des feuilles du *populus tremula* une substance cristallisée neutre, qu'on a nommée *populine*. Elle a été découverte par M. Braconnot et étudiée par M. Piria.

La *populine* a une saveur amère et à la fois douceâtre. Chauffée, elle fond facilement en un liquide incolore et transparent, et brûle comme une résine, en répandant une odeur aromatique. Elle exige, pour se dissoudre, 2 000 parties d'eau froide et environ 78 parties d'eau bouillante : elle est encore plus soluble dans l'alcool chaud. Ses dissolutions sont lévogires.

A 100° elle devient anhydre, et, soumise à l'action d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, donne naissance à une grande quantité d'acide salicyleux.

Bouillie avec de l'acide azotique très-concentré, elle se transforme en acide *phénique trinitré* (acide carbazotique) et en acide xalique.

Sous l'influence des acides, elle se dédouble en acide benzoïque, en saligénine et en glucose. Sa composition rend compte de cette métamorphose, puisqu'elle représente ces trois substances, moins 4 molécules d'eau.

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{A. benzoïque.}} + \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Saligénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose anhydre.}} - \underbrace{4\,HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{40}H^{22}O^{16}}_{\text{Populine.}}$$

M. Piria, ayant pensé que le résultat de l'action des acides pouvait être interprété de manière à considérer la populine comme une combinaison d'une molécule d'acide benzoïque avec une molécule de salicine, moins 2 équivalents d'eau, a tenté de la décomposer de façon à obtenir ces deux produits. Il y est parvenu en en faisant bouillir, pendant quelques minutes, avec de l'eau de baryte : la populine ayant disparu, il n'a trouvé dans la liqueur que de l'acide benzoïque et de la salicine. Voici comment il explique cette réaction :

$$\underbrace{C^{40}H^{22}O^{16}}_{\text{Populine.}} + \underbrace{2\,HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\text{Salicine.}} + \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{A. benzoïque.}}$$

MM. Biot et Pasteur ont vu que le pouvoir rotatoire de la populine est le même que celui d'un liquide dans lequel seraient dissous de la salicine et de l'acide benzoïque dans les proportions indiquées par la formule théorique imaginée par M. Piria.

Si l'on fait dissoudre à froid de la populine dans 10 à 12 fois son poids d'acide azotique pur ($d = 1,30$), il se produit un nouveau corps que M. Piria appelle *benzo-hélicine*. Ce corps, sous l'influence des acides ou des alcalis, se décompose en acide benzoïque, en sucre de raisin et en acide salicyleux.

PHLORIZINE.

$$C^{42}H^{20}O^{16} + 4\,aq. = 436 \text{ ou } 5450.$$

1061. **Propriétés de la phlorizine.** — On extrait la phlori-

zine de l'écorce du pommier, du poirier, du cerisier par le même procédé dont on se sert pour extraire la salicine.

La phlorizine est cristallisée en houppes soyeuses ou en aiguilles plates, suivant qu'elle se dépose d'une dissolution concentrée ou étendue. Sa saveur est un peu amère. Elle est peu soluble dans l'eau froide, mais très-soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Chauffée à 100°, elle abandonne 4 éq. d'eau ; elle fond entre 106° et 110° ; vers 160°, elle dégage de l'eau de constitution et devient rouge.

Par un contact prolongé, les acides sulfurique et hydrochlorique la dédoublent en phlorétine et en glucose.

$$\underbrace{C^{42}H^{24}O^{20}}_{\text{Phlorizine.}} + 2HO = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{30}H^{14}O^{10}}_{\text{Phlorétine.}}$$

La phlorizine saturée de gaz ammoniac sec, et exposée à l'air humide, devient d'un bleu magnifique, ce qui est dû à la formation du *phlorizéate d'ammoniaque.*

$$\underbrace{C^{42}H^{24}O^{20}}_{\text{Phlorizine.}} + 2AzH^3 + 6O = \underbrace{C^{42}H^{30}Az^2O^{26}}_{\text{Phlorizéate d'ammoniaque.}}$$

1062. **Indication d'autres glucosides.** — *a. Esculine.* MM. Rochleder et Schwartz ont trouvé que, sous l'influence de l'eau et de la chaleur, *l'esculine* ($C^{42}H^{24}O^{26}$), tirée de l'*æsculus hippocastanum*, se dédouble en glucose et en *esculétine.*

$$\underbrace{C^{42}H^{24}O^{26}}_{\text{Esculine.}} + 6HO = \underbrace{C^{18}H^{6}O^{8}}_{\text{Esculétine.}} + \underbrace{2C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

b. Arbutine. En examinant les feuilles de l'*arctostaphylos uva ursi*, M. Kawalier a découvert l'*arbutine* ($C^{32}H^{24}O^{21}$), substance neutre, cristallisée, dont la dissolution mise en contact avec une émulsion d'amandes douces (synaptase) se dédouble, au bout de quelques jours, en glucose et en *arctuvine.*

$$\underbrace{C^{32}H^{24}O^{21}}_{\text{Arbutine.}} = \underbrace{C^{20}H^{10}O^{7}}_{\text{Arctuvine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} + 2HO$$

c. Datiscine. M. Stenhouse a retiré de la racine de la *datisca cannabina de Lahore* la *datiscine* qui, sous l'action de l'acide sulfurique, se dédouble en *datiscétine* et en glucose.

$$\underbrace{C^{42}H^{22}O^{24}}_{\text{Datiscine.}} = \underbrace{C^{30}H^{10}O^{12}}_{\text{Datiscéline.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}C^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

d. Onospine. L'arrête-bœuf (*ononis spinosa*) renferme *l'ononine*, qui, sous l'action de l'eau de baryte, se décompose en acide formique et en *onospine*. Cette dernière substance, traitée par les acides minéraux, se dédouble en *ononétine* et en *glucose*. (HLASIWETZ.)

e. Phillyrine. Bertagnini a tiré de la *phillyrea* une substance, la *phillyrine*, qui se dédouble, par l'action de l'acide chlorhydrique, en glucose et en *phillygénine*, corps isomère ou polymère de la saligénine.

$$\underbrace{C^{54}H^{34}O^{22}}_{\text{Phillyrine.}} + 2HO = \underbrace{C^{42}H^{24}O^{12}}_{\text{Phillygénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

En parlant des matières colorantes, nous trouverons encore d'autres glucosides dont l'étude nous paraît plus opportune dans un autre moment.

RÉSUMÉ.

1049. L'*essence de gaulthéria procumbens* ($C^{16}H^8O^6$) bout à 222°, et sa densité est de 1,18. Elle a les caractères d'un acide, bien qu'elle se dédouble à l'instar des éthers composés, en donnant de l'acide salicylique et de l'esprit-de-bois. En faisant agir ces deux substances l'une sur l'autre, on obtient encore l'essence de gaulthéria procumbens.

1050. L'*essence acide de girofle* (*acide eugénique* $= C^{20}H^{12}O^4$) bout à 243°, et sa densité est de 1,079. Elle se combine avec les bases et forme des sels.

1051 et **1052**. On tire l'*essence de moutarde* (C^8H^5,AzS^2) des graines de moutarde noire, bien qu'elle n'y préexiste pas. Elle s'y forme par l'action réciproque de la *myrosine* et du *myronate de potasse*, action provoquée par l'eau. Cette essence, qui est le *sulfocyanure d'allyle*, bout à 148°, et sa densité est de 1,010.

Avec l'ammoniaque, l'essence de moutarde donne naissance à la *thiosinammine* (C^8H^8,AzS^2), et, sous l'action de l'oxydé de plomb hydraté, elle engendre la *sinapoline* ($C^{14}H^{12}Az^2O^2$).

1052 *bis.* La *térébenthine* s'écoule du *pinus larix* par des incisions pratiquées dans le tronc privé de son écorce. La portion la plus fluide est la *térébenthine fine*. La portion la moins fluide, une fois fondue et filtrée à travers de la paille, constitue la *colophane* ($C^{40}H^{30}O^4$), qui est un mélange de trois acides isomères (*silvique, pimarique* et *pinique*). Soumise à la distillation, la colophane donne plusieurs carbures d'hydrogène.

1053. On rencontre le *succin* dans les sables d'alluvion de la Baltique,

et quelquefois dans les couches de *lignite*. On croit que, dans le principe, il n'était qu'une résine dissoute dans une essence. Il fond à 287° et sa densité est de 1,081.

1054. En distillant le succin, on obtient, entre autres produits, de l'*acide succinique* ($C^8H^8O^8$), acide biatomique fusible à 180° et dont le point d'ébullition est à 235°. Cet acide résiste aux actions oxydantes les plus énergiques, et il se combine avec l'acide sulfurique (acide sulfosuccinique $= C^8H^6O^8,2SO^3 + 2\,aq$).

L'acide succinique devient *anhydride succinique*, par la distillation brusque, autant que par l'acide phosphorique anhydre,

On peut préparer artificiellement cet acide soit en suroxydant les acides butyrique, tartrique, malique, soit en faisant fermenter le malate de chaux ou l'asparagine.

1055. La *résine copal* s'écoule de l'*hymenea verrucosa*. Elle parait formée de cinq résines différentes dont une seulement serait neutre.

1056. Les *baumes* sont des résines contenant des acides *benzoïque* ou *cinnamique*. On trouve ce dernier dans le *baume du Tolu* accompagné de deux résines qui, par la distillation sèche, donnent du *benzoène* ($C^{14}H^8$), et par l'action de l'acide azotique, de l'*essence d'amandes amères*.

Le *baume du Pérou* contient lui aussi, de l'*acide cinnamique*, et deux substances, la *cinnaméine* ($C^{54}H^{26}O^8$) et la *métacinnaméine* ($C^{18}H^8O^2$) qui, dans certaines circonstances, peuvent engendrer de l'acide cinnamique.

1057. Le *caoutchouc* (C^8H^7) s'écoule par des incisions faites au *siphonia cahuchu* et au *ficus elastica*. Le caoutchouc pur est blanc et translucide, et sa densité est de 0,925. Entre, 45° à 120° il devient agglutinatif; vers 155°, il devient visqueux; vers 200°, il fond; à 230°, il est huileux et très-brun. Il est soluble dans quelques carbures d'hydrogène provenant de la distillation de la houille, et notamment dans le sulfure de carbone contenant 6 à 8 centièmes d'alcool anhydre.

Le caoutchouc pénétré de soufre (caoutchouc volcanisé) acquiert de la souplesse et peut résister alors à des froids intenses sans durcir.

1058. La *gutta-percha* provient de l'*isonandra percha* de Hooker. Elle se compose essentiellement d'un isomère de l'essence de térébenthine.

1059. On tire la *salicine* ($C^{26}H^{18}O^{14}$) de l'écorce du *salix alba* et du *populus tremula*. Elle cristallise en aiguilles fusibles à 120°. Par l'acide sulfurique, elle devient *salirétine* ($C^{14}H^6O^2$); par la synaptase, elle passe à l'état de *saligénine* ($C^{14}H^8O^4$); dans les deux cas, il y a production de glucose.

L'acide azotique faible transforme la salicine en *hélicine* ($C^{26}H^{16}O^{14}$); l'acide azotique concentré l'oxyde et la change en acide oxalique et en acide carbazotique.

Oxydée par l'action simultanée de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, la salicine se décompose en produisant de l'acide formique et de l'*acide salicyleux* ($C^{14}H^6O^4 =$ essence de *spiræa ulmaria*).

1060. La *populine* ($C^{40}H^{22}O^{16} + 4\,aq$) est extraite des feuilles du *populus tremula*. Elle est fusible et brûle comme une résine. Par l'action de l'acide azotique, elle devient acide carbazotique. Sous l'influence des

acides, elle perd les éléments de 4 molécules d'eau, et se dédouble en acide *benzoïque*, *saligénine* et *glucose*.

L'eau de baryte la métamorphose en acide benzoïque et en salicine.

1061. On trouve la *phlorizine* ($C^{42}H^{20}O^{16}$ + 4 aq) dans l'écorce du pommier, du poirier, du cerisier. Ce composé fond vers 110°, et à 160° il s'altère. Les acides sulfurique et hydrochlorique le dédoublent en *phlorétine* ($C^{30}H^{14}O^{10}$) et en glucose. L'ammoniaque et l'air humide le colorent en bleu, en le changeant en *phlorizéate d'ammoniaque* ($C^{42}H^{30}Az^{2}O^{26}$).

1062. Le nombre des glucosides augmente tous les jours. L'*esculine* ($C^{42}H^{24}O^{26}$) provenant de l'*æsculus hippocastanum* ; l'*arbutine* ($C^{32}H^{24}O^{21}$) fournie par l'*arctostaphylos uva ursi*; la *datiscine* ($C^{42}H^{22}O^{24}$) extraite de la racine de la *datisca cannabina de Lahore*; la *phillyrine* ($C^{54}H^{34}O^{22}$) qu'on trouve dans la *phillyrea*, et l'*onospine* contenue dans l'*ononis spinosa*, sont autant de glucosides, dont le nombre augmenterait encore si on les faisait suivre par ceux que l'on tire des plantes tinctoriales.

LXIX[e] LEÇON

SUBSTANCES COLORANTES

SOMMAIRE. — 1063. Généralités sur les *substances colorantes*. — SUBSTANCES COLORANTES BLEUES. — 1064. Extraction, caractères et dérivés de l'*indigo* : (*a*) *indigotine* ; (*b*) *acides sulfopurpurique*, *sulfoindigotique* et *hyposulfoindigotique*; (*c*) *isatine*; (*d*) *acide indigotique* ou *anilique* ; (*e*) *acide anthranilique*; (*f*) *indigo blanc*. — 1065. Opinion de M. Schunck sur l'origine de l'indigo. — 1065 *bis*. Procédé pratique pour distinguer les dissolutions d'indigo de celles de bleu de Prusse. — 1066. Préparation de l'*orseille*. — 1067. Préparation du *tournesol en pains et en drapeaux*. — Principes colorants du *tournesol* et de l'*orseille*. — 1068. Caractères, extraction et métamorphoses de l'*orcine* : (*a*) *orcéine*; (*b*) *lécanorine*; (*c*) *béta-orcine* homologue de l'*orcine*. — SUBSTANCES COLORANTES ROUGES. — 1069. *Garance*. Extraction et caractères de l'*alizarine*. — 1070. Préparation et caractères de la *purpurine*. — 1071. Propriétés du *rouge de garance*. — 1071 *bis*. Appréciation de la faculté colorante relative des garances et de leurs sophistications. — BOIS DE TEINTURE. — 1072. Extraction et propriétés de l'*hématine*, de la *brésiline* et de la *santaline*. — *Carthame et orcanette*. — 1073. Caractères et extraction de la *carthamine*. Propriétés de l'*orcanette*. — APPENDICE AUX SUBSTANCES COLORANTES ROUGES. — COCHENILLE. — 1073 *bis*. Préparation et propriétés de l'*acide carminique* et du *carmin*. — RÉSUMÉ.

Presque toutes les substances colorantes, ayant une tendance à se combiner avec les bases, peuvent être considérées comme des acides faibles. Il en est cependant qui semblent, au contraire, jouir de quelques propriétés alcalines, et d'autres qui sont absolument neutres. Dans tous les cas, leurs réactions ne sont jamais

prononcées, et on conçoit que, sous un certain point de vue, on les classe entre les produits neutres proprement dits et les produits à réaction tranchée. C'est pourquoi l'étude des matières colorantes va nous servir comme de transition entre les sécrétions neutres et les sécrétions acides et alcalines.

1063. **Généralités sur les substances colorantes.** — Les substances colorantes sont répandues indistinctement dans tous les organes des plantes, et, en général, elles s'y trouvent dépourvues de toute couleur; si, par la suite, elles en deviennent riches, c'est par l'effet d'actions particulières et notamment par l'action de l'oxygène. Il est à remarquer qu'une fois qu'elles ont développé leur éclat, elles peuvent le perdre par l'action de ce même oxygène qui le leur avait donné, à condition toutefois que cette action soit aidée elle-même par la lumière ou par une température qui ne dépasse pas 200°. Dans ces circonstances, les matières colorantes s'oxydent, éprouvent une espèce de combustion et se décolorent. D'après la rapidité plus ou moins grande avec laquelle ce phénomène a lieu, elles portent la désignation de *bon* ou *mauvais teint*.

Ces substances sont, pour la plupart, solubles dans l'eau, toujours plus solubles à chaud qu'à froid, et leurs dissolutions s'altèrent facilement. Quelques-unes, comme l'*orcanette*, ne se dissolvent que dans l'alcool, l'éther et les huiles; d'autres ne se dissolvent dans l'eau qu'à la faveur des acides ou des alcalis.

L'acide sulfurique concentré, et même anhydre, se combine avec celles qui sont volatiles en donnant souvent naissance à des composés acides: il charbonne et détruit, au contraire, celles qui sont fixes.

Les acides azotique et chlorhydrique dénaturent également les substances colorantes. Les alcalis fixes en modifient la couleur lorsqu'ils agissent à l'abri de l'air; dans le cas contraire, ils les noircissent, parce qu'ils déterminent une absorption d'oxygène.

Les sels à oxydes insolubles agissent sur ces substances tantôt par leur acide, tantôt par leur base. Dans le premier cas, ils avivent les couleurs; dans le second, ils les fixent et leur donnent plus de stabilité (laques).

On a donné le nom de *mordants* aux agents à l'aide desquels on parvient à fixer les couleurs sur les tissus.

Nous avons dit ailleurs quelle est l'action du chlore, de l'acide sulfureux et du charbon sur les substances colorantes. Le

chlore détruit pour toujours les couleurs en les déshydrogénant : l'acide sulfureux tantôt leur enlève de l'oxygène, tantôt forme avec elles des combinaisons, tandis que le charbon les condense dans ses pores pour les rendre intactes et inaltérées à d'autres agents.

Quelques-unes d'entre elles peuvent être décolorées momentanément par des corps très-avides d'oxygène, tels que l'hydrogène, l'acide sulfhydrique, les sulfures alcalins, le protoxyde de fer, etc.; mais une courte exposition à l'air suffit pour leur rendre leur teinte primitive. On voit que la décoloration est l'effet de la réduction opérée par ces agents, et que la réapparition de la couleur est l'effet de l'oxydation opérée par l'air.

La teinture de tournesol peut nous servir d'exemple. On sait que cette teinture, abandonnée longtemps dans un vase fermé, perd sa teinte bleue, et qu'elle la reprend si on l'agite en présence de l'air. Voici l'explication du fait : le tournesol renferme du sulfate de chaux ; ce sel, sous l'influence de l'eau et des matières organiques, est réduit à l'état de sulfure de calcium : celui-ci réduit à son tour et décolore la matière colorante qui l'accompagne ; mais si la teinture, ainsi décolorée, est exposée à l'action de l'air, elle s'oxyde de nouveau et reprend son premier aspect.

La composition des substances colorantes est tantôt ternaire, tantôt quaternaire : leur préparation est très-facile, grâce aux indications de M. Preisser. On traite la matière tinctoriale par un dissolvant approprié à sa nature (eau, alcool, éther, eau alcaline, etc., etc.), et on agite la liqueur avec de l'*oxyde de plomb hydraté*, en la soumettant, au besoin, à une légère chaleur. De cette manière, toute la matière colorante se dépose à l'état d'une laque insoluble. En faisant agir un excès d'acide hydrosulfurique sur la laque de plomb suspendue dans l'eau, on obtient un liquide qui, évaporé dans le vide, abandonne la matière colorante sous forme de cristaux incolores. Ces cristaux reprennent ensuite, par l'action de l'air, les teintes qui leur sont propres.

Après ces notions générales, passons à l'étude des matières colorantes les plus employées, et commençons par l'*indigo*.

SUBSTANCES COLORANTES BLEUES

INDIGO.

1064. Extraction, caractères et dérivés de l'indigo. — On extrait l'indigo des plantes appartenant au genre *indigofera*. On le trouve aussi dans le *pastel* (*isatis tinctoria*) et dans le *polygonum tinctorium*; mais c'est l'*indigofera argentea* qui donne le plus beau produit. Voici par quel procédé :

Après la floraison de la plante, on sèche les feuilles au soleil et on les fait infuser, pendant quelques heures, dans trois fois leur volume d'eau froide : la dissolution filtrée est agitée vivement à l'air, puis mêlée à un demi-litre d'eau de chaux pour chaque kilogramme de feuilles sèches : la liqueur bleuit bientôt et donne lieu à un dépôt qui, lavé à l'eau bouillante, pressé, séché et coupé en morceaux, constitue l'*indigo du commerce*.

Cette substance se présente sous la forme de morceaux généralement irréguliers, quelquefois cubiques, dont la nuance varie du bleu violet au bleu noirâtre. Ils sont légers, faciles à rompre, n'ont pas de saveur, happent plus ou moins à la langue, en raison de leur degré de dessiccation et de leur porosité, et ils ont une légère odeur, qui devient plus sensible par la chaleur ; enfin, leur cassure, ordinairement terne, devient brillante et d'un rouge cuivré lorsqu'on la frotte avec l'ongle ou avec tout autre corps dur. L'indigo le plus estimé est le plus léger et celui qui donne, par le frottement, la couleur cuivrée la plus brillante.

D'après l'analyse de M. Chevreul, l'indigo ordinaire contient 55 p. 100 de matières étrangères [1]. Pour l'avoir à son plus grand état de pureté, on le soumet à la distillation dans un courant d'hydrogène, en le chauffant assez pour qu'il donne des cristaux aiguilliformes d'un violet pourpre.

Le procédé suivant, que l'on doit à M. Fritzsche, est beaucoup plus économique : on remplit exactement, avec de l'alcool (à 75° centésimaux) saturé de glucose, un grand flacon où se trouvent

[1] L'indigo du commerce a une composition très-variable. Pour reconnaître sa richesse, on en fait dissoudre une partie dans 9 parties d'acide sulfurique concentré; on étend la dissolution avec de l'eau, et on la décolore avec un hypochlorite alcalin titré. La quantité de réactif employé sera proportionnelle à la quantité de matière colorante contenue dans l'indigo.

20 grammes d'indigo pulvérisé et 200 grammes de dissolution concentrée de soude caustique ; on bouche hermétiquement, et dès que le mélange a perdu sa teinte bleue et que la liqueur est devenue claire, on la décante : en laissant à l'air la liqueur décantée, il s'y forme un dépôt cristallin d'indigo pur qu'on lave à l'alcool, puis à l'eau.

a. Indigotine. L'*indigo pur*, ou *indigotine*, préparé par sublimation, a la forme d'un prisme droit comprimé dont la section est un rectangle. Préparé par voie humide, il se présente en cristaux microscopiques. Il est volatil, complétement insoluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool et l'éther. Sa composition correspond à la formule $C^{16}H^{5}AzO^{2}$. Il est isomère avec l'essence d'amandes amères cyanurée (cyanure de benzoïle).

L'acide sulfurique se combine avec l'indigo et donne naissance à des acides différents, suivant les proportions de l'acide employé.

b. Acides sulfopurpurique, sulfoindigotique, hyposulfoindigotique. On obtient l'*acide sulfopurpurique* ($C^{16}H^{5}AzO^{2},SO^{3}$), ou *pourpre d'indigo*, lorsque, pour une partie d'indigo, on emploie cinq parties d'acide, la température ne dépassant pas 50°. La température restant la même et la proportion de l'acide étant trois à quatre fois plus grande, on obtient l'*acide sulfoindigotique* ($C^{16}H^{4}AzS^{2}O^{7},HO$). Enfin, par une quantité encore plus grande d'acide sulfurique fumant, outre l'acide précédent, il s'en forme un autre dont on ne connaît pas encore la composition et qui porte le nom d'*acide hyposulfoindigotique*.

De ces trois acides, le sulfoindigotique est celui qui présente le plus d'intérêt, parce qu'il est employé en teinture et qu'il sert de base à la préparation du *bleu de Saxe* (*sulfate d'indigo*) [1]. Pour l'isoler, on verse de l'acétate de potasse dans la liqueur bleue provenant de l'action de l'acide sulfurique sur l'indigo : il se forme aussitôt un dépôt de sulfoindigotate de potasse, qu'on lave avec une dissolution d'acétate de cette même base, puis avec de l'alcool.

Le sulfoindigotate de potasse dissous dans l'eau sert à préparer le sulfoindigotate de plomb, qui, décomposé par l'hydrogène sulfuré, met en liberté l'*acide sulfoindigotique*.

[1] On prépare le *bleu de Saxe* en versant sur un kilogramme d'indigo en poudre un mélange formé d'un kilogramme d'acide sulfurique de Nordhausen et d'un kilogramme d'acide sulfurique ordinaire. Après 48 heures de contact, on chauffe la masse au bain-marie, et l'on ajoute assez d'eau pour que la liqueur marque 18 degrés aréométriques. Le bleu de Saxe est employé en teinture.

c. Isatine. L'indigotine (indigo pur), soumise à une action oxydante telle que celle de l'acide azotique ou de l'acide chromique, se combine avec deux molécules d'oxygène et passe à l'état d'*isatine* ($C^{16}H^{5}AzO^{4}$). Cette substance se présente sous la forme de cristaux mamelonnés, rougeâtres, neutres, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Quoique volatile, l'isatine ne peut être distillée sans se décomposer en grande partie.

Pour préparer l'isatine, on traite, par 600 à 700 grammes d'acide azotique, 1 kilogramme d'indigo tenu en suspension dans un peu d'eau; on chauffe modérément le mélange jusqu'à ce qu'il soit devenu incolore : si, à ce moment, on l'étend d'une grande quantité d'eau, il donne lieu à un précipité d'isatine.

On peut aussi oxyder l'indigo en le soumettant à l'action simultanée du chlore et de l'eau; mais, dans ce cas, le produit est de l'isatine monochlorée ($C^{16}H^{4}ClAzO^{4}$) et bichlorée ($C^{16}H^{3}Cl^{2}AzO^{4}$). L'oxygène de l'eau sert à oxyder, et le chlore à modifier le produit de l'oxydation.

L'isatine a été étudiée par MM. Laurent, Herdman, Hoffmann, etc., etc. Elle est devenue, entre les mains de ces savants, la source d'un grand nombre de nouveaux corps. A ce titre, elle mérite toute l'attention des chimistes.

d. Acide indigotique ou anilique. En introduisant de l'indigo pur dans un mélange bouillant formé d'une partie d'acide azotique et de 10 à 15 parties d'eau, on obtient de l'*acide indigotique*, ou *anilique*, dont la formule est $C^{14}H^{5}AzO^{10}$.

La composition de cet acide montre que, dans ces circonstances, l'indigo, en s'oxydant, a perdu une partie de son carbone et a changé de type. En effet, on peut obtenir le même produit en traitant l'acide salicylique ($C^{14}H^{6}O^{6}$) par de l'acide azotique monohydraté.

L'*acide anilique* cristallise en aiguilles jaunâtres, fusibles, peu solubles dans l'eau froide, et dont la dissolution aqueuse se colore en rouge de sang par les persels de fer.

e. Acide anthranilique. L'indigo, soumis à l'action de la potasse et de l'air, perd une partie de son carbone, s'assimile les éléments de l'eau et passe à l'état d'*acide anthranilique* ($C^{14}H^{7}AzO^{4}$). Cet acide cristallise en lames brillantes ou en aiguilles à quatre et six pans ; chauffé brusquement, il se dédouble en acide carbonique et en un alcaloïde volatil, l'*aniline* ($C^{12}H^{7}Az$).

Jusqu'à présent, nous avons considéré l'indigo sous l'action des

influences oxydantes ; voyons-le maintenant sous des influences réductrices.

f. Indigo blanc. Si l'on conserve pendant quelque temps, à l'abri du contact de l'air, un mélange d'indigo, de chaux, de protosulfate de fer et d'eau chaude, on voit que la couleur bleue disparaît et qu'en même temps il se forme du sulfate de peroxyde de fer : si on décante la liqueur limpide et si on la sature avec un acide, elle dépose des flocons grisâtres que l'air bleuit et fait passer à l'état d'indigo.

Ainsi, sous l'influence du protosulfate de fer, l'indigo se décolore et devient soluble dans les alcalis. Expliquons ces phénomènes :

Si l'on abrite de l'action de l'air les flocons grisâtres que les acides ont fait déposer en saturant la chaux ; si, après les avoir desséchés dans le vide, on les analyse, on trouve qu'ils contiennent une molécule d'hydrogène de plus que l'indigo. Leur formule est donc $C^{16}H^{6}AzO^{2}$ et ils constituent l'*indigo blanc*.

Puisque le protosulfate de fer est passé à l'état de persulfate et que l'indigo n'a pas perdu d'oxygène, il paraîtrait qu'il y a eu décomposition d'une molécule d'eau, dont l'oxygène se serait fixé sur le protoxyde de fer, et l'hydrogène sur l'indigo. Mais on peut dire également que l'indigo a abandonné aux corps réducteurs une molécule de son oxygène, et qu'il s'est assimilé les éléments d'une molécule d'eau.

$$\underbrace{C^{16}H^{5}AzO^{2}}_{\text{Indigo bleu.}} - O + HO = \underbrace{C^{16}H^{6}AzO^{2}}_{\text{Indigo blanc.}}$$

On pourra faire le même raisonnement lorsqu'on voudra expliquer la formation de l'indigo blanc par l'action du glucose et des alcalis. Nous savons que, pour préparer l'*indigotine* par la méthode de M. Fritzsche, on laisse agir, à l'abri de l'air, sur de l'indigo ordinaire, une dissolution de glucose et de soude : dès que la liqueur s'est décolorée, il est évident qu'elle ne renferme plus que de l'indigo blanc. Cette transformation peut être aussi bien le résultat de la fixation de l'hydrogène du glucose sur l'indigo que de l'oxydation du glucose par l'oxygène de l'indigo lui-même ; ce qu'il y a de certain, c'est qu'il se forme de l'acide formique, qui est un des produits de l'oxydation des sucres. La formation de l'indigo blanc, sous l'influence de la fermentation putride, pourrait à son tour être interprétée de la même manière.

Si l'on considère donc l'indigo blanc comme de l'indigo ordinaire désoxydé, il faut lui donner la formule $C^{16}H^{5}AzO,HO$, formule qui se concilierait assez avec les propriétés quelque peu acides de cette substance.

L'indigo blanc est solide, cristallin, fibreux, soyeux, plus dense que l'eau, incolore, insipide, sans action sur le papier de tournesol, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, auxquels il communique une couleur jaune. Il ne s'unit pas aux acides faibles; avec l'ammoniaque, les alcalis et les terres alcalines il forme des combinaisons jaunes qu'on ne connaît qu'à l'état de dissolution.

C'est sous cette dernière forme que l'indigo sert en teinture ; de sorte que l'on peut dire que le *bleu d'indigo* n'est pas appliqué directement aux étoffes : celles-ci sont d'abord imprégnées d'indigo blanc dissous, que l'air bleuit plus tard.

Voici comment, d'après M. Dumas, on prépare l'indigo blanc. On place dans un petit tonneau d'un hectolitre de capacité 500 grammes d'indigo ordinaire, 1 kilogramme de sulfate de fer et 1 kilogramme 500 grammes de chaux ; ensuite le tonneau est rempli d'eau chaude et fermé hermétiquement ; au bout de deux jours, on fait passer, à l'aide d'un siphon, la liqueur claire dans des flacons de 3 à 4 litres, contenant de l'acide carbonique au lieu d'air ; quand les flacons sont presque pleins, on en achève le remplissage avec de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant ; on les bouche immédiatement et on les submerge dans une cuve pleine d'eau : dès que le dépôt s'est bien formé, on les retire de l'eau, on enlève, à l'aide d'un siphon, autant de liquide que l'on peut en enlever, on jette le dépôt sur un filtre, qu'on lave avec de l'eau longtemps bouillie et refroidie à l'abri de l'air, on retire de dessus le filtre le dépôt encore humide, on l'étale sur une assiette et on le porte dans le vide de la machine pneumatique. Dès qu'il est desséché, on fait entrer de l'acide carbonique dans le récipient de la machine, et on l'introduit rapidement dans un flacon sec, pouvant être fermé hermétiquement.

En résumé, l'indigo peut, sans changer de type, contracter des combinaisons (*acides sulfopurpurique* et *sulfoindigotique*), s'oxyder (*isatine*) et se réduire (*indigo blanc*). Lorsque son oxydation est poussée au delà de certaines limites, l'indigo change de type, parce qu'une partie de son carbone est brûlée (*acides indigotique* et *anthranilique*).

Les transformations immédiates et directes de l'indigo se réduisent aux suivantes :

Par l'action de l'ac. sulfur.		Acide sulfopurpurique..	$= C^{16}H^{5}AzO^{2},SO^{3}$	Type conservé.
		Acide sulfoindigotique..	$= C^{16}H^{5}Az\ S^{2}O^{8}$	
Par des actions réductives..	Alcali .... Glucose.......... Fermentation putride Protosulfate de fer .	Indigo blanc..	$= C^{16}H^{6}Az\ O^{2}$	
Par des actions oxydantes..	Ac. azotique tiède.. Acide chromique...	Isatine.......	$= C^{16}H^{5}Az\ O^{4}$	
	A. azotique bouillant.	A. indigotique.	$= C^{14}H^{5}Az\ O^{10}$	Type changé.
	Potasse.............	A. anthraniliq.	$= C^{14}H^{7}Az\ O^{4}$	

1065. Opinion de M. Schunck sur l'origine de l'indigo. — Ce qui précède pourrait faire croire que les plantes à indigo renferment de l'indigo blanc ; mais telle n'est pas l'opinion de M. Schunck. Ce chimiste prétend que l'*isatis tinctoria* ne renferme d'indigo ni blanc ni bleu, et que la formation de ce dernier dans les extraits aqueux de la plante est déterminée ou provoquée par l'action de l'oxygène ou des alcalis.

M. Schunck a tiré de l'*isatis tinctoria*, au moyen de l'alcool, une matière soluble dans l'eau, jaune, transparente, glutineuse, qu'il appelle *indicane*, qui, traitée par les acides puissants, donne un mélange d'*indigotine* et d'une matière sucrée, l'*indirubine*.

$$\underbrace{C^{52}H^{33}AzO^{36}}_{\text{Indicane.}} + 2HO = \underbrace{C^{16}H^{5}AzO^{2}}_{\text{Indigotine.}} + \underbrace{3C^{12}H^{10}O^{12}}_{\text{Indirubine.}}$$

1065 *bis*. Procédé pratique pour distinguer les dissolutions d'indigo de celles de bleu de Prusse. — Les couleurs à base d'indigo, soit le carmin d indigo, soit l'acide sulfoindigotique, etc., etc., vues à travers un verre à réactif placé entre l'œil et une bougie, paraissent d'un violet pourpre, tandis que les couleurs à base de bleu de Prusse présentent, dans cette circonstance, leur nuance habituelle tirant tout au plus au violet. M. Pohl, qui a fait cette observation, assure que la différence est tellement tranchée, qu'on peut facilement appliquer le procédé aux tissus teints de l'une ou de l'autre de ces couleurs ; pour cela on prend quelques fibres de l'étoffe à examiner, on les mouille et on les place ensuite sur l'objectif d'un microscope grossissant de 20 à 100 fois ; au lieu d'éclairer avec la lumière des nuées, on projette sur l'objet la lumière d'une bougie au moyen d'un miroir concave ; les nuances apparaissent alors dans tout leur éclat.

ORSEILLE.

Il en est des matières colorantes des lichens comme de celles des plantes indigofères : ni les unes ni les autres ne préexistent dans les végétaux qui servent à les préparer.

1066. **Préparation de l'orseille.** —Lorsque après avoir écrasé de certaines espèces de lichens, parmi lesquelles on distingue celles qui appartiennent aux genres *lecanora*, *variolaria*, *roccella*, *evernia*, on les fait macérer dans des caisses en bois avec un mélange d'urine et d'ammoniaque, ou d'urine et de chaux, et une petite quantité d'acide arsénieux et d'alun, et qu'on les brasse souvent, en les entretenant à une température de 25° à 30°, on obtient, au bout de trois semaines à un mois, une matière colorante connue dans le commerce sous le nom d'*orseille en pâte*.

Lorsque cette pâte est desséchée et réduite en poudre très-fine, elle porte le nom de *cud-beard*, ou *persio*.

On trouve encore dans le commerce le *carmin d'orseille*, qu'on prépare en évaporant, à consistance d'extrait, les eaux qui ont servi à épuiser l'orseille en pâte.

M. Kane a tiré de l'orseille un acide couleur pourpre (*acide érythroléique*) et deux matières neutres, l'*azoérythrine* et l'*orcéine* : la première a une couleur d'un rouge vineux, la seconde est violette lorsqu'elle est dissoute dans les alcalis.

La couleur de l'orseille est généralement violette, susceptible d'ailleurs d'être modifiée, comme toutes les couleurs végétales, par les alcalis et les acides : ses teintes sont vives et éclatantes, mais elles manquent de solidité, et les mordants ne lui en communiquent guère. Jusqu'à présent, cette matière colorante n'a été appliquée avec succès qu'à la laine et à la soie.

TOURNESOL.

1067. **Préparation du tournesol en pains et en drapeaux.** — On connaît deux sortes de *tournesol* : le *tournesol en pains* et le *tournesol en drapeaux*. Le premier se prépare avec les mêmes lichens qui fournissent l'*orseille*. Après les avoir séchés et pulvérisés, on les met dans des auges avec la moitié de leur poids de potasse du commerce et avec assez d'urine pour en former une pâte molle : bientôt la masse entre en fermentation ; on ajoute de l'urine au fur et à mesure que ce liquide est absorbé ou s'é-

vapore, et jusqu'à ce que la pâte soit devenue d'un bleu foncé ; on introduit alors assez de craie en poudre pour que la masse prenne une consistance plastique et puisse être moulée en petits pains parallélipipédiques que l'on fait sécher à l'ombre.

Le tournesol communique à l'eau et à l'alcool une teinte bleue, que les acides très-faibles (acide borique, acide carbonique, etc.) font virer au rouge vineux, et les acides forts, au rouge pelure d'oignon. Le tournesol ou ses infusions rougies par un acide reviennent au bleu sous l'influence des alcalis. M. Kane a extrait du tournesol quatre matières colorantes. M. Gélis en a extrait encore davantage. Le tournesol est employé particulièrement comme réactif par les chimistes. Il ne sert pas aux teinturiers.

On appelle *tournesol en drapeaux* des chiffons teints en bleu violet par le suc de la *maurelle* (croton tinctorium). On écrase sous le pilon le sommet de cette plante, on en extrait le suc au moyen d'une presse et on y trempe des chiffons, qu'on expose ensuite dans des cuves où se trouve un mélange de chaux et d'urine putréfiée ; en d'autres termes, on les expose à des exhalaisons ammoniacales : la couleur fixée sur ces chiffons est ensuite enlevée, et on l'emploie à colorer l'extérieur des fromages de Hollande et à teindre en bleu les papiers qui servent d'enveloppe aux pains de sucre.

Le tournesol en drapeaux est bleu. Les acides lui donnent une teinte rouge que l'ammoniaque ne change pas.

PRINCIPES COLORANTS DU TOURNESOL ET DE L'ORSEILLE

Arrivons aux principes qui, incolores dans les lichens, deviennent, par des modifications ultérieures, les matières colorantes du tournesol et de l'orseille.

Lorsqu'on traite la *variolaria dealbata* par l'alcool bouillant, on obtient une solution qui, évaporée jusqu'à siccité, laisse un résidu composé principalement de deux matières, l'une soluble dans l'éther, l'autre dans l'eau. La première, c'est la *variolarine*, qui cristallise en aiguilles blanches et qui n'a pour nous aucun intérêt, la seconde est l'*orcine*.

1068. **Caractères, extraction et métamorphose de l'orcine.** — L'orcine cristallise en gros prismes quadrangulaires réguliers, légèrement colorés. Elle a une saveur sucrée, fond à 100°, distille à 287°. La densité de sa vapeur est 5,7. Sa composition est $C^{14}H^{8}O^{4} + 2$ aq.

Le procédé le plus suivi pour préparer l'*orcine* consiste à faire bouillir l'*acide lécanorique* avec de l'eau de chaux ou de baryte. L'action terminée, l'orcine se trouve dans la liqueur.

Le perchlorure de fer donne lieu, dans la dissolution d'orcine, à un précipité rouge foncé tirant sur le noir.

Le brome enlève à l'orcine trois molécules d'hydrogène qu'il remplace. On obtient ainsi la *bromorcine* ($C^{14}H^5Br^3O^4$).

a. Orcéine. L'oxygène, l'eau et l'ammoniaque paraissent n'exercer séparément aucune action sur l'orcine; mais, réunis, ils la transforment en *orcéine*. Pour préparer cette dernière substance, on met de l'orcine en poudre dans une petite capsule, qu'on place sur un verre à pied contenant un peu d'ammoniaque concentrée; on recouvre le tout avec une cloche: en vingt-quatre heures, l'orcine devient brune et acquiert la propriété de devenir violette par l'action de l'air, de donner à l'eau ammoniacale la couleur *pensée*, et à l'eau alcaline une couleur rouge violacée. Le sulfhydrate d'ammoniaque fait disparaître la couleur de l'eau ammoniacale; l'air la fait reparaître. La dissolution alcoolique d'*orcéine* est d'un beau rouge écarlate.

L'*orcéine* a pour formule $C^{14}H^7AzO^6$. On s'explique sa formation par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{14}H^8O^4}_{\text{Orcine.}} + O^6 + AzH^3 = 4HO + \underbrace{C^{14}H^7AzO^6}_{\text{Orcéine.}}$$

b. Lécanorine. Il existe une telle relation entre l'*orcine* et la *lécanorine* qu'on ne peut parler de l'une sans parler de l'autre.

La *lécanorine* ou *acide lécanorique* est le produit de l'action de l'éther sur la *lecanora parella*. Elle est cristalline, blanche, soluble dans 250 parties d'eau bouillante, plus soluble dans l'alcool et l'éther. Sa dissolution alcoolique est colorée en pourpre foncé par le perchlorure de fer. Sa formule est $C^{16}H^8O^8$. Lorsqu'on fait bouillir cet acide avec de l'eau de baryte, il se dédouble en acide carbonique et en orcine :

$$\underbrace{C^{16}H^8O^8}_{\text{Ac. lécanorique.}} = \begin{cases} C^{14}H^8O^4 = \text{orcine.} \\ C^2 \quad O^4 = \text{acide carbonique.} \end{cases}$$

Par l'action de l'alcool, l'acide lécanorique s'éthérifie et passe à l'état de *pseudérythrine* ou éther *lécanorique*, lequel, sous l'action des alcalis, s'assimile les éléments de l'eau et se décompose en alcool, acide carbonique et orcine

$$\underbrace{C^4H^5O,C^{16}H^7O^7}_{\text{Éther lécanorique.}} + 2HO = \begin{cases} C^{14}H^8O^4 = \text{orcine.} \\ C^4\,H^6O^2 = \text{alcool.} \\ C^2\quad O^4 = \text{acide carbonique.} \end{cases}$$

On peut également obtenir l'orcine par voie ignée en distillant de l'*acide érythrique* ($C^{20}H^{11}O^{10}$). On prépare cet acide en traitant par de l'eau bouillante la *lecanora parella*, ou la *roccella montagnei*, ou bien encore l'*acide évernique*, que l'on extrait de l'*evernia prunastri*.

c. Béta-orcine homologue de l'orcine. On appelle *béta-orcine* une matière qui paraît un homologue de l'orcine, sous le double rapport de la provenance et de quelques réactions.

Les différentes espèces d'*usnea*, traitées par l'éther, lui abandonnent un acide jaune, cristallisable en prismes et fusible à 200°, que l'on a nommé *acide usnique*: distille-t-on cet acide, on obtient la *béta-orcine* ($C^{16}H^{10}O^4$) sous la forme de prismes terminés par des pyramides tronquées par de nombreuses facettes.

Lorsqu'on met la béta-orcine en contact avec certaines dissolutions, elle développe des colorations très-vives qui diffèrent de celle que l'orcine produit dans les mêmes circonstances :

	ORCINE.	BÉTA-ORCINE.
Ammoniaque...............	rouge brun........	rouge sang.
Potasse ou son carbonate....	....	pourpre riche.
Hypochlorite de chaux......	rouge violet.......	rouge sang.

On a encore tiré plusieurs substances cristallisables des lichens, de l'orseille et du tournesol; mais comme on n'est pas parvenu à bien déterminer leur filiation et à découvrir le lien qui les rattache les unes aux autres, leur étude ne peut pas nous intéresser.

D'après ce que nous venons d'apprendre, il paraît que l'*orcine* est un des principes immédiats des lichens qui jouent le principal rôle dans la formation de l'*orseille* et du *tournesol*. Les modifications qu'elle éprouve sous l'influence simultanée de l'eau, de l'ammoniaque et de l'air, nous rendent compte du procédé pratiqué pour la préparation de ces deux matières colorantes. Il est évident que l'urine n'y est employée que comme une source d'ammoniaque; et comme l'urine renferme aussi des matières putrescibles qui pourraient, en s'altérant, entraîner la décomposition des principes organiques des lichens, on prévient leur altération en faisant intervenir des antiseptiques, tels que l'*alun* et l'*acide arsénieux* [1].

[1] Ces deux substances ne sont pas toujours suffisantes; aussi est-on souvent obligé

L'ammoniaque, par son action sur l'*orcine*, étant donc la principale cause de la coloration de l'orseille, il est naturel que, pour préparer cette matière colorante, l'on ait songé à abandonner l'emploi dégoûtant de l'urine. Déjà beaucoup de fabricants français, et, depuis longtemps, presque tous ceux d'outre-Manche ne font usage que d'ammoniaque et rendent de cette manière le procédé moins insalubre.

SUBSTANCES COLORANTES ROUGES DE LA GARANCE

1069. **Extraction et caractères de l'alizarine.** — La garance ou *alizeri*, racine de la *rubia tinctorum*, est cultivée dans le Levant, dans les Indes orientales et dans plusieurs contrées occidentales de l'Europe, surtout en Hollande, en France, et notamment en Alsace et dans le comtat d'Avignon.

D'après les recherches de M. Decaisne, tant que la racine de cette plante vit et reste intacte, elle ne contient qu'un liquide jaune d'autant plus foncé et plus abondant que l'âge de la plante est plus avancé: par l'action de l'air, après la cessation de la vie, le liquide jaune se trouble, prend une couleur rouge et devient granuleux.

Il paraîtrait que les différentes matières colorantes que l'on retire de la racine de garance ne sont que les modifications d'un principe unique qui serait peu coloré par lui-même.

De toutes les matières colorantes qui proviennent de la garance, l'*alizarine* seule présente tous les caractères d'un corps bien défini et bien caractérisé. Elle est sous la forme de petites aiguilles rouges orangées; elle est inodore, insipide, soluble dans l'éther et l'alcool, beaucoup moins soluble dans l'eau bouillante et à peine dans l'eau froide; sa solubilité diminue considérablement en présence des acides.

L'alizarine se sublime sans résidu, donne avec les alcalis des dissolutions de couleur pensée, dans lesquelles les eaux de chaux et de baryte déterminent un précipité bleu. Elle est soluble dans l'acide sulfurique, et la solution est d'un rouge brun; l'eau en précipite l'alizarine en flocons clairs. Elle ne se dissout pas ou presque pas dans l'eau chargée d'alun; cependant, la dissolution bouillante prend une teinte rouge jaunâtre sans intensité: fait

d'ajouter à l'orseille en pâte un peu d'*oxyde rouge de mercure* (HgO), qui est un antiputride très-puissant.

remarquable, car une dissolution de ce sel, en agissant sur la racine de garance ou sur un de ses produits, dissout assez du principe colorant rouge pour donner une belle *laque* lorsqu'on y verse un alcali.

L'alizarine, dont la composition peut être représentée par $C^{20}H^{6}O^{6}$, [1] se transforme, sous l'influence de l'acide azotique faible et bouillant, en *acide alizarique*, acide qui, d'après Gerhardt, serait identique avec l'*acide phtalique* ($C^{16}H^{6}O^{8}$) [2].

Pour obtenir l'alizarine, on mêle de la garance en poudre avec les 2/3 de son poids d'acide sulfurique concentré, en ayant soin d'ajouter l'acide par petites portions à la fois et en remuant sans cesse la masse pour éviter une trop grande élévation de température : au bout de quelques jours, on jette le mélange dans l'eau et on lui enlève l'acide par des lavages répétés. Le résidu, que Robiquet et Colin ont appelé *charbon sulfurique*, n'est autre chose que de la matière charbonneuse imprégnée d'alizarine ; on le lave avec de l'alcool ordinaire et froid, puis on l'épuise avec de l'alcool bouillant : le premier dissout des matières grasses, le second de l'alizarine. La dissolution alcaline bouillante est étendue avec beaucoup d'eau, puis distillée pour en séparer l'alcool : on jettera le résidu de la distillation sur un filtre qui retiendra l'alizarine. Quand on veut obtenir cette substance parfaitement pure, on l'introduit dans une cornue et on la chauffe à 250° : l'alizarine se sublime et va se déposer dans les parties froides de l'appareil, sous la forme de longues aiguilles rouges ou oranges, suivant qu'elles seront fortes et ténues. Pour avoir ces aiguilles parfaitement pures, il suffit de les laver à l'éther, qui les débarrasse d'un peu d'huile empyreumatique.

L'alizarine donne, avec les tissus mordancés, toutes les nuances, tous les tons que donne la garance elle-même.

1070. **Préparation et caractères de la purpurine.** — Lorsqu'on fait bouillir, avec une dissolution concentrée d'alun, la garance préalablement lavée à l'eau, on obtient une liqueur fortement colorée qui, en se refroidissant, dépose une substance rouge brun : la liqueur claire, mêlée avec un peu d'acide sulfurique, laisse déposer à son tour une autre substance colorante qui renferme beaucoup de *purpurine* ou de *pourpre de garance*. Pour isoler ce dernier produit, on dissout dans l'alcool le dépôt dont il

[1] Cette formule est empruntée aux travaux de MM. Wolff et Strecker.

[2] On prépare l'acide phtalique en traitant le perchlorure de naphtaline ($C^{20}H^{8}Cl^{4}$) par l'acide azotique.

fait partie, après l'avoir successivement lavé avec de l'acide chlorhydrique faible et bouillant, puis avec de l'eau froide : la liqueur alcoolique est évaporée, et le résidu est traité, à plusieurs reprises, par de l'éther, qui dissout la *purpurine*.

Cette substance est une poudre d'un rouge vif, fusible à 225°, insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et l'éther. Elle est colorée en rouge groseille par les alcalis. Ses dissolutions sont précipitées par les terres alcalines. Elle est soluble dans l'eau d'alun, à laquelle elle donne une belle couleur rouge rosée. Cette propriété la distingue de l'alizarine, que l'eau d'alun ne dissout presque pas.

La *purpurine* a pour formule $C^{18}H^{6}O^{6}$. Quand on la distille, elle se volatilise en partie et donne naissance à des cristaux rouges dont la composition est $C^{7}H^{4}O^{4}$; traitée par l'acide azotique, elle donne de l'acide alizarique et de l'acide oxalique.

Les tissus mordancés, trempés dans une dissolution de purpurine, prennent une teinte rose très-brillante, mais moins solide que celle qui provient de l'alizarine.

1071. Propriétés du rouge de garance. — On a aussi retiré de la racine de garance un autre principe colorant qu'on appelle *rouge de garance*. Il se trouve dans le dépôt brun auquel donne lieu, en se refroidissant, la décoction de la racine. Le rouge de garance est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Il donne, avec les alcalis fixes, une dissolution violette, et avec l'ammoniaque, une dissolution rouge. Chauffé à 225°, il laisse sublimer des cristaux d'un beau jaune rouge.

Des trois matières colorantes dont nous venons de passer en revue les principales propriétés, l'alizarine seule présente de l'intérêt au chimiste, car elle a tous les caractères d'une substance pure.

D'après M. Runge, la racine de garance contiendrait six principes colorants différents : d'après M. Schunck[1], elle n'en contiendrait que deux ; mais lorsqu'on discute toutes ces assertions, on arrive toujours à conclure que, l'alizarine exceptée, tous ces corps, quel que soit leur nombre, sont des mélanges ou des produits d'altération.

Depuis quelques années, on trouve dans le commerce deux

[1] M. Schunck a déclaré devant la Société royale de Londres que l'alizarine est le seul principe colorant de la garance; que la purpurine, le rouge de garance et autres corps analogues, ne doivent leurs propriétés, comme matières colorantes, qu'à la présence de l'alizarine.

substances connues sous le nom de *garancine* et de *colorine*. La première est tout simplement le *charbon sulfurique* de Robiquet et Colin, auquel on a enlevé les dernières traces d'acide par des lavages réitérés. Il paraît que l'on fabrique plusieurs variétés de garancine, car il y en a qui, à égalité de poids, représentent quatre fois la valeur de la garance, tandis que d'autres ne la représentent que deux fois et demie.

La *garancine* a un grand avantage sur la garance, d'abord parce qu'elle ne change pas les *blancs* comme cette dernière, ensuite parce que les nuances qu'elle donne sont plus vives et plus pures que celles qui proviennent de la racine.

La *colorine* n'est que le résidu de la distillation des eaux de lavage du charbon sulfurique. Ce résidu est de l'alizarine mêlée d'un peu de matière grasse : on le délaye dans l'eau, on le presse, puis on le dessèche et on le pulvérise. La colorine a l'aspect d'une poudre jaune d'ocre, sans odeur ni saveur. Elle est douée des propriétés chimiques de l'alizarine.

1071 *bis*. — **Appréciation de la faculté colorante relative des garances et de leurs sophistications.** — D'après les expériences que M. Thibierge a publiées dans le septième volume des *Mémoires de la Société des sciences naturelles de Seine-et-Oise*, 100 parties d'alcool froid à 67° centésimaux, en agissant dans un appareil de déplacement sur une partie de la meilleure garance, lui enlèvent toutes ses *parties colorantes actives*, que 12 à 15 centimètres cubes au plus d'une dissolution titrée, composée de 1 gramme d'acétate de plomb neutre cristallisé et de 200 grammes d'eau, précipiteront ensuite, au bout d'un certain temps, sous la forme d'un dépôt violet.

Voici d'après quelles considérations M. Thibierge fixe son unité.

« La meilleure garance qu'il m'ait été donné d'analyser, dit-« il, était une garance d'Alsace qui a exigé 15 divisions (cen-« timètres cubes) de solution plombique ; admettons que les ex-« périences entreprises par le regrettable M. Vilmorin et par « d'autres cultivateurs, permettent d'arrêter le mouvement dé-« croissant que subissent depuis quelques années les garances, « au point de vue de leur richesse ; admettons même qu'elles « permettent de leur donner une richesse supérieure à celle « qu'elles présentaient autrefois, et qu'on obtienne ainsi des « garances exigeant jusqu'à 40 divisions de solution plombique ; « pour plus de sûreté même, appelons garance n° 1 une racine

« qui, encore supérieure à ce désidératum, exigerait 30 divisions « (centimètres cubes) de solution plombique. » Alors

Le nº 16 exigera	41 divisions	Le nº 38 exigera	14 divisions.
Le nº 20 —	31 —	Le nº 39 —	13 —
Le nº 30 —	21 —	Le nº 40 —	11 —
Le nº 35 —	16 —	Le nº 50 —	1 —
Le nº 37 —	15 —		

L'intervention successive de l'alcool et de l'acétate neutre de plomb rend sans effet les sophistications dont les garances sont souvent l'objet. Ainsi les garances altérées, mal récoltées, épuisées, ou mêlées à des matières animales, n'indiqueront jamais d'autre titre que celui qui est fourni par les principes colorants actifs qu'elles renferment. Il n'y a que les garances mêlées à des matières organiques, qui sembleraient pouvoir induire en erreur; mais il n'en est rien, car aucune des substances organiques introduites jusqu'à présent dans la garance, ne donne avec le protochlorure d'étain un dépôt caractéristique égal à celui que donne la garance pure.

Le tableau suivant indique les réactions produites par une solution formée d'une partie de protochlorure d'étain et 100 parties d'eau dans des liqueurs résultant du déplacement, par 100 parties d'alcool à 67, d'une partie de garance mélangée.

LIQUEUR ALCOOLIQUE de	ACTION DE LA SOLUTION DE PROTOCHLORURE D'ÉTAIN	
	Au bout de 15 minutes.	Au bout de 12 heures.
	LIQUEUR	DÉPÔT
100 Garance pure	Jaune rougeâtre	Groseille claire.
75 — 25 son	Orangé trouble	Orangé.
75 — 25 coques d'amandes	Jaunâtre trouble	Rouge orangé.
75 — 25 sapan	Rouge-groseille	Rouge-groseille.
75 — 25 santal	Rouge clair	Rouge-cerise.
75 — 25 sumac	Jaune orangé	Citron.
75 — 25 quercitron	Jaune clair teinté de rouge	Orangé.
75 — 25 tan	Plus foncé que la précédente	»
75 — 25 acajou	Acajou	Rouge teinté de jaune.
75 — 25 campêche	Rouge vineux	Rouge sale.

BOIS DITS DE TEINTURE.

1072. **Extraction et propriétés de l'hématine, de la brésiline et de la santaline.** — Lorsqu'on traite par l'éther l'extrait aqueux du *bois de Campêche*, on obtient une liqueur qui, convenablement évaporée, abandonne l'*hématine* (*hématoxyline*) en prismes tétraédriques rectangulaires. Cette substance a une couleur qui varie du jaune-paille au jaune de miel; la saveur en est douceâtre et rappelle celle du jus de réglisse; elle est soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau : lorsqu'elle cristallise dans ce dernier liquide, elle s'hydrate, et sa formule est alors $C^{16}H^{8}O^{7} + 2\ aq.$

L'*hématine*, soumise à l'action simultanée de l'air et de l'ammoniaque, devient rouge et passe à l'état d'*hématéine* ($C^{16}H^{6}O^{6}$), substance dont la composition ne diffère de celle de l'*hématine* que par deux équivalents d'hydrogène et un équivalent d'oxygène de moins.

$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{7}}_{\text{Hématine.}} - 2H - O = \underbrace{C^{16}H^{6}O^{6}}_{\text{Hématéine.}}$$

Comme l'*hématéine* n'est pas azotée, on voit que l'ammoniaque, en agissant sur l'*hématine*, se borne à solliciter l'action de l'oxygène. La transformation est si prompte, que M. Erdman a pensé qu'on pourrait l'utiliser pour découvrir dans l'air la présence de l'ammoniaque : en effet, les moindres traces de ce gaz sont accusées par une coloration rouge qui se manifeste à partir des bords de la capsule où se trouve la dissolution d'*hématéine*.

L'*hématéine* est une substance grenue, cristalline, d'un noir violacé à reflet métallique. Elle se dissout dans l'eau et la colore en pourpre foncé. L'acide acétique la précipite de sa dissolution aqueuse, et l'hydrogène sulfuré la ramène à l'état d'hématine. Elle précipite en bleu les sels de plomb et de cuivre. Enfin, sa dissolution ammoniacale, mêlée à la plupart des dissolutions métalliques, donne naissance à des laques bleues ou violettes.

Les *bois du Brésil*, de *Fernambouc*, de *Sainte-Marthe*, de *Sapan*, renferment aussi une matière cristallisable, la *brésiline*, qui, sous l'influence simultanée de l'ammoniaque et de l'air, devient d'un beau pourpre foncé et passe à l'état de *brésiléine*.

Comme on n'a pas encore analysé ces deux matières, on ignore de quelle manière l'une se rattache à l'autre.

Tous ces bois sont employés pour la teinture en rouge. Les plus estimés proviennent du Brésil, de la Jamaïque, des Indes orientales, de la Chine, de Siam, de Manille, etc., etc. On les désigne dans le commerce sous le nom des pays d'où on les tire. Celui de *Fernambouc* (Amérique du Sud) renferme la plus belle qualité et la plus grande quantité de matière colorante : le meilleur vient du gouvernement de Paraïbo. Le *bois du Brésil* contient presque la moitié moins de matière colorante que le bois précédent, et il en contient d'autant plus qu'il est plus âgé : aussi les jeunes troncs sont-ils presque blancs, et avec le temps, passent-ils au rouge brun. Le *bois de Sapan* est employé dans l'Inde orientale; depuis un temps immémorial, pour teindre en rouge : le meilleur est celui qui nous arrive de Siam. Le *Sainte-Marthe* est presque aussi lourd que le Fernambouc, mais il ne renferme qu'un tiers environ d'une matière colorante qui n'est ni aussi belle, ni aussi durable. On le trouve dans le commerce sous forme de bâtons foncés, gros comme le bras, très-tortueux et remplis de trous d'un rouge pâle beaucoup plus foncé au centre qu'à la surface. Le *Campêche* est sous forme de bûches rouges qui deviennent noires quand on les coupe : trempé dans l'eau, il donne une teinture si forte, qu'elle peut servir d'encre.

Parmi les bois qui servent à la teinture en rouge, il faut nommer le *bois de santal*. Il est dur, sec, éclatant avec facilité, et d'un rouge moins foncé que le Fernambouc. Il ne renferme ni *hématine*, ni *brésiline*, mais bien une matière rouge résinoïde de nature complexe et que l'on nomme *santaline*. La teinture de ce bois est rouge : les alcalis la font passer au rouge violet.

CARTHAME ET ORCANETTE.

1073. Caractères et extraction de la carthamine. Propriétés de l'orcanette. — Les fleurs du *carthamus tinctorius, ou carthame*, renferment deux matières colorantes, l'une jaune, l'autre rouge : cette dernière est la *carthamine*, qui a l'aspect d'une poudre rouge foncé avec chatoiement verdâtre et dont la dissolution alcoolique est pourpre.

D'après M. Schlieper, elle a pour formule $C^{14}H^{8}O^{7}$: en absorbant de l'oxygène, elle devient $C^{14}H^{4}O^{9}$, ou bien $C^{14}H^{3}O^{10}$. [1].

[1] Un chimiste italien, M. Coll, a employé, pour teindre la soie en rose de plusieurs nuances, une moisissure couleur carmin (un animalcule, le *monas prodigiosa* d'Ehrenberg, ou bien un champignon, le *zoogalactina insetropha* de Lette),

La *carthamine* donne aux étoffes une teinte rose de la plus grande fraîcheur. Pour l'appliquer, on enlève d'abord au carthame, au moyen de l'eau, sa matière colorante jaune ; ensuite, on dissout la carthamine dans un carbonate alcalin et on la précipite sur l'étoffe au moyen d'un acide.

L'*orcanette*, employée pour colorer en rouge les matières grasses, est la racine du *lithospermum tinctorium*, plante qui croît spontanément en Provence et en Languedoc. Le principe colorant se trouve dans la partie corticale, d'où on le retire au moyen de l'éther. Les alcalis forment avec lui des solutions colorées qui sont précipitées en bleu par l'acétate de plomb, en cramoisi par le chlorure d'étain, en violet par les sels de fer et d'alumine.

La solution alcoolique d'*orcanette*, mêlée avec de l'eau bouillante, passe du rouge au violet et vire au bleu par la concentration. Évaporée à sec, elle laisse une matière noire qui colore l'alcool et l'éther en lilas, les huiles en bleu. Elle est bleuie par les alcalis et verdie par les acides.

APPENDICE AUX SUBSTANCES COLORANTES ROUGES

COCHENILLE.

Comme appendice aux matières colorantes rouges, nous parlerons de la *cochenille*, qui provient du règne animal.

1073 *bis*. **Préparation et propriétés de l'acide carminique et du carmin.** — La *cochenille* (coccus cacti) est un insecte que l'on trouve sur les *nopals*, ou *cactiers-raquettes*, et qui fournit à la teinture les plus belles couleurs rouges. Suivant M. de la Rue, on y trouve deux matières colorantes : l'*acide carminique*, et une matière azotée à laquelle il n'a pas donné de nom.

Pour préparer l'acide carminique, on épuise la cochenille par l'eau bouillante : le liquide, concentré par l'évaporation, est précipité par le sous-acétate de plomb, qu'on évite d'employer en excès ; on lave le dépôt par l'eau distillée et on le décompose par l'hydrogène sulfuré ; on sépare le sulfure de plomb et on évapore la liqueur rouge, qui laisse un résidu couleur pourpre d'où l'on extrait l'*acide carminique* au moyen de l'alcool absolu.

qui se développe sur diverses substances alimentaires et qui se reproduit facilement sur le riz cuit.

M. Schutzenberger a analysé des acides carminiques cristallisés obtenus par différents procédés, et il a trouvé :

1° $C^{18}H^{8}O^{10}$
2° $C^{18}H^{8}O^{14}$

Par l'iodure d'éthyle et les carminates de soude, il a obtenu les *éthers carminiques*.

L'hydrogène naissant décolore l'acide carminique, qui se colore de nouveau sous l'action de l'air. Les acides avivent sa couleur rouge, et les alcalis la font virer au bleu violet. La belle matière bleue qui se forme par le contact de l'ammoniaque avec la cochenille, ou avec l'acide carminique, est la *carminamide*.

Ce que l'on appelle *carmin* est un mélange d'acide carminique et de diverses substances grasses et albuminoïdes. On l'obtient en versant de l'alun ou du bitartrate de potasse (crème de tartre) dans une décoction de cochenille. Si l'on faisait bouillir ces insectes avec une dissolution faible de carbonate de soude, et si l'on versait de l'alun dans la liqueur, il se formerait un précipité rouge composé d'alumine et d'acide carminique, et qu'on appelle *laque carminée*.

Le carmin, fixé sur les étoffes au moyen d'un mordant, constitue le *cramoisi fin*, une des couleurs les plus belles et les plus stables.

Le principe colorant du *kermès* (*coccus ilicis*) et du *lac-dye* paraît avoir de l'analogie avec l'acide carminique.

RÉSUMÉ

1063. La plus grande partie des matières colorantes extraites des végétaux développent leur teinte sous l'action de l'oxygène de l'air, de ce même agent qui, aidé par la lumière et la chaleur, peut encore les décolorer. Les substances tinctoriales sont altérées par les acides puissants et les alcalis. Plusieurs d'entre elles sont décolorées par les agents réducteurs.

1064. L'*indigo* du commerce est tiré du *polygonum tinctorium*. Son principe le plus pur, l'*indigotine* ($C^{16}H^{5}AzO^{2}$), peut être isolé par sublimation. L'acide sulfurique, en agissant sur l'indigo, donne naissance à l'acide *sulfopurpurique* ($C^{16}H^{5}AzO^{2},SO^{3}$), à l'acide *sulfoindigotique* ($C^{16}H^{4}AzS^{2}O^{7},HO$), et à l'acide *hyposulfoindigotique*.

Par des actions oxydantes, l'indigotine passe à l'état d'*isatine* ($C^{16}H^{5}AzO^{4}$).

L'acide azotique brûle une partie du carbone de l'indigo, qui devient alors *acide indigotique* ou *anilique* ($C^{14}H^{5}AzO^{10}$).

Les alcalis et l'air font passer l'indigo à l'état d'*acide anthranilique* ($C^{14}H^7AzO^4$).

A l'abri de l'air et sous l'action du protosulfate de fer et de la chaux, l'indigo se décolore et devient *indigo blanc* ($C^{16}H^6AzO^2$).

1065. Suivant M. Schunck, l'*isatis tinctoria*, plante indigofère, ne renferme aucune sorte d'indigo, mais de l'*indicane* ($C^{52}H^{33}AzO^{36}$) que les agents d'oxydation dédoublent en indigotine et en *indirubine* ($C^{12}H^{10}O^{12}$).

1065 *bis*. En observant par transmission et à la lumière artificielle les dissolutions bleues, on voit que celles provenant de l'indigo présentent une nuance violet pourpre, tandis que les dissolutions provenant du bleu de Prusse ont leur nuance naturelle, ou virent tout au plus au violet.

Au moyen du microscope on peut même distinguer la nature des bleus dont sont teints les tissus.

1066. L'*orseille* est préparée avec certains lichens, et contient de l'acide *érythroléique*, de l'*azoérythrine* et de l'*orcéine*.

1067. Le *tournesol en pains* est préparé avec les mêmes lichens qui fournissent l'orseille. Il renferme plusieurs substances colorantes définies.

Le *tournesol en drapeaux* est tiré de la *maurelle* (croton tinctorium), et entre autres principes, il renferme de l'*orcine*.

1068. L'*orcine* ($C^{14}H^8O^4$+2aq.) fond à 100° et distille à 287°. L'air et l'ammoniaque la changent en *orcéine* ($C^{14}H^7AzO^6$). On peut préparer l'orcine en faisant bouillir l'*acide lécanorique* ($C^{16}H^8O^8$) avec de l'eau de baryte, ou en distillant de l'*acide érythrique* ($C^{20}H^{11}O^{10}$).

Différentes espèces d'*usnea* renferment de l'*acide usnique* qui, soumis à la distillation, fournit de la *béta-orcine* ($C^{16}H^{10}O^4$), homologue de l'orcine.

1069 à **1071**. La *garance*, ou racine de la *rubia tinctorum*, renferme plusieurs matières colorantes dont la mieux définie est l'*alizarine* ($C^{20}H^6O^6$), corps en aiguilles volatiles et d'un beau rouge. Vient ensuite la *purpurine* ($C^{18}H^6O^6$), substance amorphe, d'un rouge vif, et fusible à 225° ; enfin, le *rouge de garance* qui, par la sublimation, donne des cristaux d'un beau jaune rouge.

1071 *bis*. On apprécie la faculté tinctoriale des garances par l'emploi successif de l'alcool à 67° centésimaux, et de l'acétate neutre de plomb.

1072. L'*hématine* ($C^{16}H^8O^7$+2aq.) est tirée du *bois de Campêche*. Par l'action simultanée de l'air et de l'ammoniaque, elle passe à l'état d'*hématéine* ($C^{16}H^6O^6$), substance cristalline d'un noir violacé à reflet métallique.

1073. Les fleurs du *carthamus tinctorius* ou *carthame* fournissent la *carthamine* ($C^{14}H^8O^7$) qui, par l'action de l'oxygène, s'enrichit de cet élément, en perdant de l'hydrogène ($C^{14}H^8O^{10}$).

1073 *bis*. La *cochenille* est un insecte que l'on trouve sur les nopals. On en tire deux acides carminiques ($C^{18}H^6O^{10}$...$C^{18}H^8O^{14}$) cristallisables et pouvant s'éthérifier. En devenant bleus par l'action de l'ammoniaque, ils se transforment en *carminamide*.

Le *carmin* est un mélange d'acide carminique et de diverses substances grasses et albuminoïdes.

LXX° LEÇON

SUBSTANCES COLORANTES. — PRINCIPES DE LA TEINTURE

SOMMAIRE. — SUBSTANCES COLORANTES JAUNES. — ROCOU. — 1074. Extraction et propriétés de la *bixine*. — GAUDE. — 1075. Extraction et caractères de la *lutéoline*. — QUERCITRON. — 1076. Propriétés de la *quercitrine*. — BOIS JAUNE. — 1077. Préparation et propriétés du *morin* et de l'*acide morintannique*. — JAUNE INDIEN. — 1078. Préparation et propriétés de l'*acide euxanthique*. — SUBSTANCES COLORANTES VERTES. — 1078 *bis*. *Vert de Chine* ou *lo-kao*. — SUBSTANCES COLORANTES BRUNES OU NOIRES. — 1078 *ter*. *Noix de galle*. — 1079. *Cachou*. — 1079 *bis*. *Sumac*. — PRINCIPES DE LA TEINTURE. — 1079 *ter*. *Mordançage*. — BAINS DE TEINTURE. — 1080. Teinture *uniforme*. — 1081. Teinture *variée*. — BLANCHIMENT DES TISSUS. — 1082. Blanchiment des *matières textiles végétales* : (*a*) blanchiment du *coton* ; (*b*) blanchiment du *lin* et du *chanvre*. — 1082 *bis*. BLANCHIMENT DES MATIÈRES ANIMALES POUVANT ÊTRE FILÉES : (*a*) blanchiment de la *soie*; (*b*) blanchiment de la *laine*. — RÉSUMÉ.

La chair rougeâtre des fruits du *bixa orellana* est connue sous le nom de *rocou*. Cette matière nous vient de l'Amérique espagnole, du Brésil et des Indes orientales, sous la forme de pâte molle d'un rouge vif.

SUBSTANCES COLORANTES JAUNES

ROCOU.

1074. Extraction et propriétés de la bixine. — Suivant M. Chevreul, le rocou renferme deux principes colorants : l'un, l'*orelline*, soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther, et colorant en jaune les étoffes alunées; l'autre, la *bixine* ($C^{16}H^{13}O^{2}$, KERNDT), peu soluble dans l'eau, fort soluble dans l'éther et l'alcool, qui en prennent une couleur orangée. M. Preisser a isolé la bixine en traitant la dissolution de rocou par de l'hydrate d'oxyde de plomb. La laque qui se dépose est suspendue dans l'eau, que traversera un courant d'hydrogène sulfuré : il se forme alors du sulfure de plomb, et la bixine reste dans l'eau, d'où on l'extrait par évaporation.

La *bixine* cristallise en aiguilles un peu jaunâtres, a un goût amer et désagréable, est volatile ; abandonnée pendant long-

temps à l'air, elle prend une teine jaune sans mélange de rouge, en passant en partie à l'état d'*orelline*. (Kerndt.) Sous l'action simultanée de l'oxygène et de l'ammoniaque, elle se transforme en *bixéine*, en se colorant en rouge foncé. (Preisser.)

Lorsqu'on mélange du rocou avec de l'acide sulfurique concentré, la masse finit par prendre une teinte bleu indigo, passant peu à peu au vert ou au violet. Ce caractère est partagé par le jaune de safran, et il est distinctif pour ces deux substances colorantes.

On sait que, pour donner au *rocou* une nuance d'un rouge plus intense, on le pétrit de temps en temps avec de l'urine. Évidemment, cette dernière substance agit par son ammoniaque, car l'intérieur de la pâte du rocou est jaune, tandis que l'extérieur, qui éprouve l'action de l'air, est rouge.

Le rocou n'est guère employé que dans la teinture du coton et de la soie, pour faire des fonds de couleur orange. C'est le mélange du rocou avec un corps gras que les Caraïbes emploient pour se peindre le corps.

GAUDE.

1075. **Extraction et caractères de la lutéoline.**— La *lutéoline*, découverte par M. Chevreul dans la *reseda luteola* (gaude), est une matière colorante précieuse pour la beauté et la solidité de la teinte jaune qu'elle communique aux étoffes alunées. Elle est sous la forme de paillettes blanches, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther : la saveur en est douceâtre, avec un arrière-goût légèrement amer. Elle est volatile et se sublime en aiguilles d'un jaune d'or. Les alcalis colorent sa solution en beau jaune foncé, et, au bout de vingt-quatre heures, la liqueur a déposé toute la matière colorante. Les terres alcalines se comportent de la même manière que les alcalis : aussi, quand on filtre sur du papier non lavé à l'acide une solution presque incolore de *lutéoline*, voit-on, au bout de deux heures, le papier entièrement teint en jaune vif. Sous l'influence des alcalis, elle absorbe l'oxygène de l'air et brunit. On n'en connaît pas encore la composition.

La *lutéoline* a été obtenue à l'état cristallisé par MM. Schutzenberger et Paraf, en chauffant à 250° le produit qu'on obtient lorsqu'on verse de l'eau dans l'alcool qui a servi à épuiser la gaude.

La composition de ces cristaux desséchés :

A 150° est..................... ...	= $C^{24}H^{8}O^{10}$
Sur l'acide sulfurique	= $C^{24}H^{8}O^{10}$,2HO
A l'air.........................	= $C^{24}H^{8}O^{10}$,2HO + aq
Combinés avec l'oxyde de plomb ..	= $C^{24}H^{8}O^{10}$,2PbO

QUERCITRON.

1076. **Propriétés de la quercitrine.** — On doit encore à M. Chevreul la découverte de la *quercitrine.* Il a tiré cette matière du *quercitron,* ou *quercus tinctoria.* (Michaux.) C'est une substance cristalline, jaune, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et d'une saveur légèrement sucrée, avec arrière-goût amer. Sa composition peut être représentée par la formule $C^{38}H^{20}O^{22}$. Les alcalis la font passer au vert, puis au jaune rouge, et elle est précipitée en jaune par l'acétate de plomb, le protochlorure d'étain, l'acétate de cuivre.

Quand on traite une solution aqueuse et bouillante de quercitrine par de l'acide sulfurique faible, il se sépare des flocons jaunes, la *quercitréine*, et il reste dans l'eau du sucre. La *quercitréine* a pour formule $C^{26}H^{10}O^{12}$, et appartient au groupe des *glucosides.*

Le *quercitron* est employé dans la teinture des toiles de coton. Il a sur la *gaude* l'avantage de ne pas se fixer d'une manière sensible sur les parties non mordancées de l'étoffe.

BOIS JAUNE.

1077. **Préparation et propriétés du morin et de l'acide morintannique.** — Le *bois jaune* provient du *morus tinctoria*, arbre originaire du Brésil et des Antilles. On le trouve dans le commerce sous forme de grosses bûches jaunes sans mélange de rouge. Sa décoction a une couleur orange vif tant qu'elle est chaude ; en se refroidissant, elle se trouble et dépose une matière pulvérulente jaune, que M. Chevreul a nommée *morin.* Cette substance, d'après les expériences de M. Wagner, est un mélange de deux matières colorantes, l'*acide morintannique* ($C^{60}H^{28}O^{34}$) et le *morin* ($C^{18}H^{8}O^{10}$).

M. Wagner obtient le *morin pur* en décomposant la solution alcoolique de morin ordinaire par l'acide oxalique : il filtre et ajoute à la liqueur alcoolique filtrée une quantité notable d'eau :

le morin se sépare sous la forme d'une poudre blanche cristalline que l'air jaunit.

Toutes les combinaisons du morin avec les bases sont jaunes. Sa dissolution ammoniacale brunit à l'air et finit par donner naissance à des matières humiques.

Le perchlorure de fer produit une coloration *grenat* dans une solution aqueuse de morin et peut servir à reconnaître la pureté de cette substance, car la présence d'une trace d'*acide morintannique* donne lieu à une coloration d'un vert noir.

A 300°, le morin noircit, dégage de l'*acide carbonique*, de l'*acide phénique* ($C^{12}H^6O^2$) et de l'*acide oxyphénique* ($C^{12}H^6O^4$).

L'*acide morintannique*, qui reste en dissolution lors de la préparation du morin, constitue la plus grande partie du dépôt qu'on observe au centre des blocs de bois jaune. M. Wagner l'isole en traitant ce dépôt par l'eau bouillante : l'acide se dépose par le refroidissement. On le purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau. Cet acide a une saveur douceâtre styptique et il est très-soluble dans l'alcool et l'éther. Dissous à froid dans l'acide sulfurique et abandonné pendant quelque temps à lui-même, il engendre l'*acide rufimorique* ($C^{16}H^6O^8 + aq$), substance cristalline, rouge-brique, qui donne, avec l'ammoniaque, une très-belle coloration pourpre.

Chauffé à une douce température, l'*acide morintannique* se décompose et donne les mêmes produits que le *morin*.

Le bois jaune se distingue de la gaude et du quercitron en ce que ses matières colorantes se fixent sur le coton non mordancé. Il est employé pour teindre la laine en vert, concurremment avec l'acide sulfoindigotique; en vert olive ou feuille de myrte, avec l'indigo blanc; en bronze, avec ce même indigo, la gaude, la garance, l'alun et le sulfate de fer; en noir, avec le campêche, le tartre et les sulfates de fer et de cuivre.

JAUNE INDIEN.

1078. **Préparation et propriétés de l'acide euxanthique.** — Sous le nom de *purrée* ou de *jaune indien*, il arrive de la Chine et des Indes une substance colorante jaune, soluble dans l'eau, l'alcool et les alcalis.

Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique sur une dissolution de *jaune indien*, il se forme de l'*acide euxanthique* ($C^{42}H^{18}O^{22}$) qui, convenablement purifié, cristallise en longues aiguilles soyeuses

de couleur jaunâtre. Sa saveur est d'abord douce, puis amère. Il se colore en jaune foncé sous l'influence des alcalis, et soumis à la distillation, il perd de l'eau et de l'acide carbonique, en se transformant en *euxanthone* ($C^{40}H^{12}O^{12}$).

Le chlore, le brome, l'hypoazotide modifient par substitution l'*acide euxanthique* et l'*euxanthone* et ils les transforment en plusieurs nouveaux corps sans intérêt pour nous.

Nous pourrions encore parler de plusieurs autres matières tinctoriales jaunes, telles que la *sarrette* ou *herbe jaune*, le *genestrole* ou *genêt*, la *graine d'Avignon* ou *nerprun*, le *fustet*, le *curcuma*, le *rhamnus frangula*, la racine de *datisca cannabina*, qu'on emploie aux Indes pour teindre en jaune solide la soie, les cosses jaunes du *gardenia grandiflora*, qui servent en Chine à teindre en jaune les robes des mandarins, et dont le principe colorant paraît appartenir au groupe des glucosides, etc., etc.; mais le peu que l'on sait sur la nature de leurs véritables principes actifs nous en dispense. Ceux qui voudraient de plus amples détails à cet égard n'auront qu'à consulter les *Leçons de Chimie appliquée à la teinture*, par M. Chevreul.

Il résulte de ce que nous avons vu que les matières dites colorantes sont naturellement presque toutes incolores, et que c'est par l'action successive ou simultanée de l'oxygène et des alcalis qu'elles acquièrent les propriétés qui nous les rendent si précieuses. Voilà le trait culminant de leur histoire.

SUBSTANCES COLORANTES VERTES.

1078 *bis*. **Vert de Chine, ou lo-kao.** — Toutes les matières colorantes que nous venons de passer en revue peuvent servir isolément à la production directe de couleurs déterminées. Associées dans certaines proportions, elles donnent non-seulement une multitude de nuances qu'aucune d'elles, employée seule, ne pourrait produire, mais encore des couleurs fondamentales, telles que le vert, couleur que les teinturiers n'ont jamais pu, jusqu'à ces derniers temps, extraire d'un principe immédiat de nature organique. En effet la chlorophylle (principe vert des feuilles) qui sert à teindre avec de belles nuances verte assez solides la laine, la soie et le coton, n'est qu'une association d'une matière jaune, la *phylloxanthine*, et d'une matière bleue la *phyllocyanine*. (FRÉMY.)

La première substance végétale verte non dédoublable qui a

été appliquée à la teinture est le *lo-kao* des Chinois qui, d'après les expériences de M. Persoz, colore en vert les tissus mordancés avec de l'alumine et du fer. Cette substance se présente en plaques minces de couleur bleue, ayant beaucoup d'analogie avec l'indigo de Java, mais d'une pâte plus fine; d'ailleurs, elle diffère de l'indigo par sa composition et par toutes ses propriétés. Il paraît qu'elle est tirée de deux nerpruns (le *rhamnus chlorophorus* et le *rhamnus utilis*), qu'on cultive aussi en Europe, l'un à Lyon, l'autre à Gand.

La connaissance de l'origine du lo-kao, dont nous sommes redevables aux missionnaires, a probablement donné l'idée à M. Charvin d'extraire du *rhamnus catharticus*, un principe immédiat vert, qui appliqué à la soie est aussi beau, aussi solide, mais moins coûteux que le lo-kao.

De son côté, M. Verdeil est parvenu à extraire de plusieurs plantes de la famille des *synanthérées*, et spécialement de l'*artichaut*, une matière verte qui prend naissance lorsqu'on fait agir l'ammoniaque et l'eau sur la plante broyée.

SUBSTANCES COLORANTES BRUNES OU NOIRES.

Toutes les substances naturelles renfermant du *tannin*, peuvent servir à produire des couleurs foncées (gris, bruns, noirs) avec le concours du peroxyde de fer. En faisant intervenir des sels de différente nature, ces mêmes substances tinctoriales donnent naissance à des teintes très-variées douées de nuances des plus agréables, et quelquefois très-vives; c'est à ce double titre que ces substances tinctoriales présentent une haute importance; quoique nombreuses, nous nous bornerons à l'examen de la *noix de galle*, du *cachou* et du *sumac*.

1078 *ter*. **Noix de galle.** — On nomme *galles*, ou *noix de galle* des excroissances arrondies, dures, qui se développent sur les rameaux et sur les feuilles des chênes par suite de la piqûre de petits insectes du genre *cynips*. C'est surtout sur le *quercus infectoria*, chêne arbrisseau du Levant, qu'elles apparaissent en plus grande quantité.

La bonne noix de galle doit être d'une couleur foncée, pesante et exempte de piqûres à l'extérieur. On l'appelle *noire*, par opposition à la noix de galle dite *blanche*, qui diffère de la première en ce que l'insecte qui l'a produite s'y est développé et en est sorti, tandis que dans la noire l'insecte ne s'y est pas développé.

On connaît aussi dans le commerce une noix de galle *verte* qui est intermédiaire entre les deux variétés précédentes. Cette dernière sert en teinture, mais surtout à la fabrication de l'encre : la blanche est réservée en grande partie à la préparation des maroquins, et la noire est employée presque exclusivement à la teinture. La noix de galle communique aux étoffes une couleur indéfinissable qui paraît résulter d'un assemblage de gris-fauve-jaune-rougeâtre.

Les étoffes alunées, surtout celles de laine, étant plongées dans une décoction de galle, prennent une couleur bien plus prononcée que les mêmes étoffes non alunées. On a fait la curieuse remarque que la couleur donnée aux étoffes par la galle diffère relativement à la hauteur du ton, suivant que l'alunage suit ou précède l'engallage.

La noix de galle sert surtout pour teindre en noir et en gris avec les sels de fer et le cuivre : nous verrons plus tard que le tannin en se combinant avec l'oxyde de fer donne naissance à des composés noirs.

1079. **Cachou.** — En faisant bouillir dans l'eau la partie interne du bois de l'*acacia catechu* de la famille des légumineuses, ou la noix de l'*areca catechu*, de la famille des palmiers et en évaporant la décoction jusqu'à consistance d'extrait, on obtient le *cachou* (*catechu, cate, catch, cutt, terre du Japon*).

Dans le commerce on connaît deux variétés de cachou. Le *cachou brun coulé sur feuilles* doué d'une couleur brune, rougeâtre ou noirâtre uniforme et le cachou brun coulé sur table; moins pur que le précédent. On rencontre aussi un cachou en petits pains cubiques couleur cannelle, et à cassure brune qui est extrait de l'*uncaria gambir*. C'est ce que l'on appelle le *cachou jaune*. Quelle que soit sa provenance, le cachou a une saveur astringente, suivie d'un arrière-goût sucré. Il est presque entièrement soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool, dans l'acide acétique et dans les liqueurs alcalines qu'il colore en rouge brun. En outre du tannin, il renferme en abondance une substance cristallisable, incolore, insoluble dans l'eau froide et qui, à cause de ses caractères chimiques, est appelée *acide catéchunique* ou *catéchine* ($C^{40}H^{18}O^{16}$) et à laquelle on attribue les propriétés colorantes de l'extrait dont il fait partie.

Une solution de catéchine exposée à l'air sous l'influence des alcalis carbonatés devient rouge foncé et précipite alors par l'acide chlorhydrique des flocons rouges amorphes d'*acide rubinique*, subs-

tance extrêmement altérable et qui paraît avoir la même composition que l'*acide japonique* ($C^{12}H^5O^5$), composé noir qu'on obtient à l'état de sel en abandonnant la catéchine au contact de l'air après l'avoir dissoute dans la potasse caustique, ou bien en la soumettant à l'action des sels de cuivre ou du bichromate de potasse.

L'acide japonique joue le principal rôle dans la teinture et l'impression des tissus au moyen du cachou, car c'est lui qui se fixe avec des nuances qui varient suivant la nature des mordants. Avec le sel ammoniac et le vert-de-gris, le cachou, ou si l'on aime mieux l'acide japonique donne des couleurs de *bois foncées et claires et des carmélites* : avec les sels de fer et de cuivre, il produit des *gris*, des *olives*, des *bronzes*, des *bruns* plus ou moins foncés : avec l'écorce de saule ou le santal et le chromate de potasse, il donne des *rouges* et des *rouges bruns*.

Nous verrons plus tard que le cachou est employé au tannage des peaux, et nous ajouterons de suite qu'il est employé avec le plus grand succès pour prévenir les incrustations des chaudières à vapeur.

1079 *bis*. **Sumac.** — Les tiges et les feuilles du *rhus coriaria* de la famille des térébinthacées, étant desséchées et pulvérisées, constituent le meilleur *sumac* du commerce. Cette matière tinctoriale est livrée sous la forme d'une poudre grossière, jaune verdâtre, ayant une odeur particulière, et une saveur très-astringente. On trouve aussi dans le commerce les sumacs moins estimés qui proviennent d'autres plantes telles que le *coriaria myrtifolia* (*redoul corroyère, herbe aux teinturiers, herbe au noir, herbe aux tanneurs, sumac des teinturiers*).

D'après ses réactions, le sumac doit contenir de l'acide gallique et du tannin, des sels alcalins et terreux et une matière jaune soluble dans l'eau. Les étoffes alunées, soumises à l'action d'un bain de sumac, prennent une couleur jaune prononcée; les étoffes mordancées avec des sels de peroxyde de fer deviennent d'un gris noir. Les indienneurs utilisent de plusieurs manières le sumac en l'associant tantôt avec la garance, tantôt avec le quercitron, quelquefois avec le campêche, et en variant les mordants.

Maintenant que nous connaissons les matières colorantes organiques les plus employées ou les mieux connues, nous nous occuperons des principes d'après lesquels on les applique sur les tissus.

PRINCIPES DE LA TEINTURE.

Pour que les couleurs aient tout l'éclat désirable, il faut que les matières textiles ou les tissus sur lesquels on veut les fixer soient dépouillés des matières étrangères qui adhèrent habituellement à leur surface et les colorent.

Il y a donc toujours une opération préliminaire à faire subir aux tissus avant de les teindre.

Pour ne pas nous écarter de notre sujet principal, nous supposerons que les matières destinées à être teintes soient déjà préparées : ainsi, pour nous, le lin, le chanvre, le coton seront blanchis, la laine sera dégraissée, la soie décreusée. La connaissance ultérieure de ces différentes opérations complétera les notions générales que nous devons acquérir sur les principes de l'art de la teinture.

1079 *ter*. **Mordançage.** — Pour appliquer les couleurs, il est nécessaire que celles-ci soient dissoutes dans un véhicule approprié. Alors, plusieurs d'entre elles se fixeront sur les tissus en vertu d'une simple affinité, et d'autres ne s'y fixeront que si les tissus sont déjà imprégnés de certains oxydes métalliques ou de certaines substances de nature organique ; en d'autres termes, s'ils sont imprégnés d'un *mordant*.

Le nom de mordant fut tiré, par les teinturiers français, du mot latin *mordere*, à une époque où ils pensaient que les mordants étaient des corrosifs qui élargissaient les pores des matières textiles, et facilitaient ainsi la fixation des couleurs. On sait aujourd'hui que l'action des mordants est toute chimique, et que le rôle qu'ils jouent dans la teinture est dû à leur affinité pour la matière colorante autant que pour la matière du tissu.

On ne connaît guère que les sels d'*alumine*, de *fer*, de *cuivre*, d'*étain*, de *plomb*, qui soient d'un usage général dans les ateliers de teinture.

Lorsque les matières colorantes doivent conserver sur les tissus leur nuance primitive, on ne peut employer, pour les fixer, que les mordants incolores (sels d'alumine, d'étain, etc.). Ce n'est que dans le cas contraire que l'on fait usage des mordants colorés (sels de fer, de cuivre, etc.).

C'est ainsi, par exemple, qu'en plongeant dans un bain de *quercitron* deux mèches de coton, l'une mordancée avec de l'alun, l'autre avec un sel de fer, la première se colore d'un beau jaune, la seconde d'une teinte fauve.

Le *mordançage* se pratique de diverses manières :

1° Tantôt on fait digérer les tissus à une certaine température dans la dissolution du sel métallique, puis on les plonge dans le bain de teinture après les avoir bien lavés. Le *mordançage* des laines se fait habituellement à la température de l'ébullition ; celui de la soie, à froid ; celui du chanvre, du lin et du coton, à 35° ou à 40°.

Quand les mordants sont de nature saline, il arrive souvent qu'ils se décomposent de telle sorte que le tissu ne se trouve imprégné que d'un sous-sel ou d'un oxyde presque pur.

Pour que la base du mordant se fixe en plus grande quantité, il faut que son affinité pour l'acide, avec lequel elle est combinée, soit faible. Voilà pourquoi on préfère ordinairement les acétates aux sulfates.

2° Tantôt on introduit le mordant dans le bain de teinture, dans lequel on plonge ensuite le tissu ; celui-ci s'empare alors de certaines proportions de mordant et de principe colorant et il se teint d'une manière solide. C'est ainsi que l'on pratique souvent la coloration des laines.

3° Quelquefois on plonge une étoffe déjà mordancée dans un bain de teinture où se trouve du mordant.

La quantité de mordant dont un tissu s'imprègne est d'autant plus grande que la solution est plus concentrée : par conséquent, un tissu s'assimile d'autant plus de matière colorante qu'il est plus riche en mordant.

Les teinturiers appliquent ce principe pour obtenir des nuances plus ou moins foncées avec la même substance tinctoriale. Ainsi, au moyen de l'acétate d'alumine plus ou moins concentré et de la garance, ils obtiennent toutes les nuances, depuis le rouge le plus foncé jusqu'au rouge le plus faible ; avec les mordants ferreux et la même racine, ils obtiennent depuis le noir jusqu'au lilas.

BAINS DE TEINTURE.

1080. **Teinture uniforme.** — La manière de préparer les bains de teinture dépend de la nature des matières colorantes. Lorsque celles-ci sont solubles, on les traite quelquefois par l'eau froide, et plus souvent par l'eau bouillante, puis on filtre. Dans beaucoup de cas, on les renferme dans des sacs, qu'on laisse souvent dans le bain, pendant la teinture, pour que la matière à teindre se trouve toujours dans un milieu saturé.

Pour avoir des bains très-chargés, on a recours à l'évaporation. Cette méthode n'est pas d'une application générale, parce qu'il y a peu de matières colorantes inaltérables dans de pareilles circonstances.

On rend solubles les matières colorantes au moyen des alcalis. Les tissus plongés dans les bains alcalins se colorent quelquefois directement, mais le plus souvent à condition que l'alcali soit saturé par un acide de nature organique (*acides, acétique, citrique*, etc., etc.).

La température des bains varie suivant les différents cas. On teint à froid quand les matières colorantes s'altèrent aisément par la chaleur, ou quand elles ont une grande affinité pour les tissus. Généralement on teint à chaud, car la chaleur faisant dégager l'air qui adhère aux tissus, le contact entre ceux-ci et la matière colorante devient plus facile et plus intime; d'un autre côté, les courants qui se forment dans la masse liquide, entretenant l'homogénéité de cette même masse, l'action du bain est plus uniforme.

Les matières textiles en fils ou en flocons se colorent mieux que lorsqu'elles sont tissées. On conçoit que, en vertu de l'adhérence des fibres, la couleur ne se fixe bien que sur les surfaces d'une étoffe. Qu'on coupe un drap coloré, et l'on verra souvent que la nuance de l'intérieur est plus faible que celle de l'extérieur : on dit alors que le drap *tranche*, ce qui signifie qu'il a été teint en pièce. Il serait donc préférable de teindre les matières premières des tissus plutôt que les tissus eux-mêmes. Mais cette méthode n'est pas toujours possible. Il est des couleurs qui sont altérées par les manipulations de la filature ou du tissage, et d'autres qui ôtent aux fibres textiles leur souplesse.

Le but principal du teinturier doit être de donner aux matières qu'il veut teindre les nuances les mieux nourries et les plus égales : s'il ne remuait pas les matières qui se trouvent dans le bain, la coloration serait lente et inégale. C'est pourquoi on passe les bâtons dans les écheveaux, on fait tourner ceux-ci dans le bain jusqu'à ce que leur teinte soit montée au ton convenable.

Quand il s'agit d'étoffes, on les enroule sur un cylindre de bois disposé au-dessus de la cuve, puis on les déroule en les laissant descendre d'une manière continue dans le bain; lorsqu'elles y sont plongées entièrement, on les enroule de nouveau et l'on continue ainsi jusqu'à ce qu'elles se soient suffisamment chargées de couleur.

Boulaye-Marillac, ancien directeur des Gobelins, a indiqué un

moyen très-simple pour teindre les draps de laine dans toute leur épaisseur. On les fait passer entre deux cylindres placés au fond du bain et pouvant se rapprocher à volonté et toujours parallèlement : le drap fortement coloré se débarrasse de l'eau qui l'imprègne, et la matière colorante, qui ne rencontre plus d'obstacles, pénètre dans l'intérieur de la pièce et la teint d'une manière très-égale.

Si les étoffes sont de nature à ne pouvoir être placées sur le rouleau, on les met dans les paniers d'osier. La laine en toison est placée dans des filets.

En sortant des bains de teinture, les matières sont lavées à grande eau, et quelquefois sont passées à l'eau de savon.

Tout ce que nous avons dit jusqu'à présent se rapporte à la *teinture uniforme* ou à l'application d'une seule couleur. Il nous reste à nous faire une idée de la *teinture variée*, ou de l'art de l'indienneur.

1081. **Teinture variée.** — On peut teindre une même étoffe avec plusieurs couleurs :

1° En appliquant sur des parties mordancées les couleurs épaissies à l'aide de gomme ou d'amidon, auxquels on ajoute souvent de la terre de pipe et quelquefois de la gélatine;

2° En plongeant dans un bain de teinture les étoffes partiellement mordancées. Les couleurs ne se fixent d'une manière permanente que sur les parties où se trouve le mordant : le reste de la surface est ramené à son état primitif par de simples lavages;

3° Ou bien en teignant les pièces par le procédé ordinaire, à cela près que plusieurs de leurs parties sont préservées de l'action du bain. C'est le procédé des *réserves*. Expliquons-le par un exemple :

Supposons qu'avec de l'acétate de cuivre convenablement épaissi, on trace des dessins sur une pièce de calicot : si on la plonge dans une dissolution alcaline d'indigo blanc, les parties imprégnées d'acétate de cuivre se trouveront immédiatement en contact avec de l'indigo bleu [1], qui, étant insoluble, ne pourra pas les pénétrer ; toutes les autres parties s'imprégneront d'indigo blanc soluble et ne bleuiront peu à peu que par l'action ultérieure de l'air. Cette dernière coloration sera fixe et stable, l'autre sera superficielle et disparaîtra par un simple lavage. En opérant de

[1] Il faut se souvenir que l'indigo blanc soluble passe, en s'oxydant, à l'état d'indigo bleu insoluble. Dans le cas actuel, c'est l'oxyde de cuivre qui lui cède de l'oxygène.

cette manière, on n'aura teint l'étoffe que dans les parties *non réservées*. L'acétate de cuivre aura donc joué le rôle de *réserve*.

4° On peut faire varier les couleurs sur une étoffe, en enlevant une partie de sa teinte uniforme au moyen des *rongeants*. On appliquera ensuite d'autres couleurs sur les parties devenues blanches.

Un exemple encore fera mieux comprendre ce procédé. Que, sur une étoffe teinte en rouge par de la garance, on trace des dessins avec de l'acide citrique, tartrique ou oxalique, puis qu'on la plonge dans un bain d'hypochlorite de chaux : toutes les parties imprégnées d'acide se décoloreront [1], les autres resteront intactes.

Les *rongeants* s'appliquent aux couleurs autant qu'aux mordants. Si l'on plonge dans un bain de garance une étoffe mordancée avec de l'acétate de fer, on la teindra en brun; mais si, avant de la plonger, on y fait des dessins avec un mélange d'acides tartrique, oxalique et sulfurique, elle se colorera partout, excepté dans les endroits où se trouvent les acides. C'est que ces acides enlèvent l'oxyde de fer que le mordant avait abandonné à l'étoffe ; celle-ci, ne se trouvant mordancée que partiellement, ne peut se teindre partout.

En même temps que ces exemples donnent une idée du rôle des *rongeants*, ils montrent que leur nombre est illimité. Toute substance qui enlèvera une couleur déjà appliquée sera un *rongeant*; toute substance qui en empêchera l'application sera une *réserve*.

On a introduit, dans l'art de l'indienneur, l'emploi de la vapeur pour fixer les matières colorantes. L'action de la vapeur est complexe, car elle apporte à la fois de la chaleur et de l'humidité : or, la fixation et la modification des couleurs paraissent dépendre de cette double influence.

On peut déduire de l'ensemble des expériences de M. Chevreul, sur l'influence que la vapeur exerce sur la stabilité de la couleur des étoffes teintes, que le passage à la vapeur est favorable à l'*indigotine de cuve*, surtout quand l'étoffe a été mordancée; à la *cochenille* fixée par l'alun, par l'alun et le tartre, par le tartre et la composition d'étain sur la laine; à la *garance* fixée par l'alun et le tartre, par le tartre et la composition : nuisible aux étoffes

[1] L'hypochlorite de chaux, sous l'action d'un acide, se décompose et dégage une quantité considérable de chlore qui agit rapidement sur la matière colorante. Où il n'y a pas d'acide, l'hypochlorite peut encore se décomposer, mais d'une manière trop lente pour que son action devienne sensible en peu de temps.

teintes avec le *carthame, l'acide sulfoindigotique*, le *rocou, la graine d'Avignon* ; indifférente, dans la plus grande partie des autres cas.

Il ne nous appartient pas d'entrer dans des détails sur la partie technique de l'art d'imprimer les couleurs sur les tissus. Nous ne devons pas non plus parler de la préparation des couleurs. Il existe des ouvrages spéciaux sur ces différentes matières : l'un des plus remarquables est celui qu'a publié M. Persoz sous le titre : *Traité théorique et pratique de l'impression des tissus.*

BLANCHIMENT DES TISSUS.

Nous terminerons, en parlant d'une manière générale des moyens de blanchir et d'apprêter les tissus qui doivent être soumis à la teinture.

Bien qu'avant de filer ou de tisser les fibres textiles, on les ait soumises à des traitements convenables pour les débarrasser des matières étrangères qui les accompagnent dans la nature, néanmoins les opérations du *filage* et du *tissage* font adhérer à leur surface d'autres matières qui en altèrent la blancheur ou la couleur naturelle. C'est pourquoi une étoffe ne peut sortir des mains du tisserand pour entrer immédiatement dans celles du teinturier : il est indispensable qu'elle subisse de nouvelles épurations; sans cela, les couleurs qu'on y appliquerait ultérieurement se fixeraient mal ou n'auraient pas tout l'éclat désirable.

Les matières à blanchir n'étant pas toutes de la même nature, les procédés de blanchiment doivent varier. Les matières textiles végétales ne sont pas blanchies et apprêtées comme les matières textiles animales. Commençons par les premières.

1082. **Blanchiment des matières textiles végétales.** — Le procédé de blanchiment le plus ancien consiste à étendre les tissus sur un pré exposé au soleil et dont l'herbe soit assez longue pour que l'air puisse circuler librement sur les deux faces des tissus entretenus humides. Sous l'action simultanée de l'air, de l'humidité et de la lumière, la matière colorante s'oxyde et se change en une espèce de résine que l'on enlève par les lessives. On parvient ainsi, par plusieurs expositions sur le pré, et en alternant avec des lessives alcalines, à blanchir suffisamment les tissus.

Aujourd'hui on remplace, ou pour mieux dire on abrége l'exposition sur le pré par l'action de l'*hypochlorite de chaux* dissous. Le chlore, nous le savons, agit comme un oxydant énergique, et

indépendamment du concours de la lumière directe : son action étant continue, le résultat est plus prompt. Mais il faut diriger avec beaucoup de soin cette action, car elle pourrait ne pas se borner aux matières étrangères et attaquer la substance même du tissu.

a. Blanchiment du coton. Après cet aperçu général, arrivons au blanchiment spécial du *coton*. Les étoffes de coton, en sortant des ateliers de tissage, sont imprégnées : 1° d'une matière résineuse inhérente aux filaments du coton ; 2° de la matière colorante propre à ce végétal ; 3° du *parou* du tisserand [1] ; 4° d'une matière grasse ; 5° d'un savon cuivreux [2] ; 6° de saletés provenant des mains des ouvriers, d'oxyde de fer et de quelques substances terreuses [3]. Par une digestion à l'eau bouillante et par des lavages réitérés à l'eau froide, on élimine tout ce qui est soluble dans ce liquide. Après le lavage, on fait bouillir la pièce avec un lait de chaux, qui dissout le parou, et forme avec les matières grasses un savon calcaire que l'étoffe retient à sa surface. Ce savon, ainsi que le savon cuivreux et cette partie de la matière colorante que les opérations précédentes ont résinifiée, sont enlevés par une lessive faible marquant tout au plus 1 1/4 à l'aréomètre.

A ces opérations succède l'exposition sur le pré, ou bien un traitement à l'hypochlorite de chaux, dont la dissolution doit marquer moins de deux degrés. Le résultat en est l'oxydation ou la résinification de la matière colorante qu'on enlève ensuite par une lessive alcaline.

Comme il importe de ne pas brusquer l'action du chlore, la résinification complète de la matière colorante ne s'effectue que peu à peu : c'est pourquoi on réitère alternativement l'action de l'hypochlorite et celle des alcalis autant de fois qu'il est nécessaire pour arriver à une décoloration complète.

1 Le *parou* ou *parement* est composé de matières farineuses qu'on laisse ordinairement fermenter avant de les employer : il peut renfermer de la colle, de l'amidon et du gluten.

2 Lorsque le *parou* est desséché, le tisserand assouplit les fils de la chaine en les frottant avec de la graisse. Cette graisse en restant en contact, pendant l'espace d'une nuit, avec les dents en cuivre du peigne, forme une espèce de savon cuivreux.

3 Les étoffes de coton destinées à l'impression subissent, avant d'être blanchies, un *flambage*, ou un *tondage*. On se propose ainsi d'enlever les filaments ou *peluches*, qui dépassent le tissu. Le *flambage* s'exécute en passant rapidement l'étoffe sur un demi-cylindre en fonte porté au rouge, au-dessus d'un courant de gaz enflammé. Le *tondage* s'exécute au moyen de machines appelées *tondeuses*, composées de deux cylindres tournants, dont l'un, garni de brosses, relève les peluches, tandis que l'autre, muni de couteaux disposés en hélice, les coupe.

Enfin, on donne le dernier degré de blancheur par un bain d'acide sulfurique ou hydrochlorique, le premier marquant 1° 1/2, le second 3° ou 4°. Ces acides dissolvent les matières ferrugineuses et calcaires restées accidentellement dans le tissu.

b. Blanchiment du lin et du chanvre. Le *lin* et le *chanvre* renferment beaucoup plus de matière colorante que le coton, et cette matière colorante ne devient soluble dans les lessives qu'après s'être résinifiée par l'action de l'oxygène ou du chlore. Pour blanchir suffisamment les tissus de *lin* ou de *chanvre*, il faut les soumettre plusieurs fois à l'action des lessives, dont le degré ne doit jamais dépasser 1 1/2, et entre chaque lessive les exposer sur le pré ou les plonger pendant quelques heures dans un bain d'hypochlorite de chaux à 2° aréométriques.

Les opérations sont les mêmes en général que celles dont nous avons parlé à propos du blanchiment des étoffes en coton; toutefois, leur nombre est plus considérable, parce que la quantité du principe colorant que l'on doit enlever est plus grande. Pour se faire une idée de la difficulté qu'on rencontre pour blanchir les toiles de lin et de chanvre, il suffit de savoir que, dans une des meilleures blanchisseries de France, une pièce de toile subit alternativement douze lessives et autant d'expositions sur le pré : elle passe en outre une fois au chlorure de chaux, et deux fois à l'acide sulfurique étendu; enfin, elle est lavée au *savon noir*.

Voilà la marche que l'on suit généralement pour blanchir; mais chaque blanchisseur, d'après sa propre expérience, y apporte des modifications qu'il serait impossible de préciser. Ainsi, les uns font alterner d'une manière régulière les lessives et les expositions sur le pré; les autres donnent plusieurs lessives successives; d'autres n'exposent jamais sur le pré, et font alterner exclusivement les lessives avec les bains de chlorure.

1082 *bis*. **Blanchiment des matières animales pouvant être filées.** — *a. Blanchiment de la soie.* La soie brute ou écrue est recouverte d'un vernis qui lui donne de la roideur, et qu'on enlève par l'eau de savon. Cette opération que l'on nomme *décreusage*, comprend trois phases : le *dégommage*, la *cuite*, le *blanchiment*.

Le *dégommage* se fait en maintenant plongée dans un bain de savon à 95°, et pendant une heure à une heure et demie, la soie en écheveaux supportée par des bâtons appelés *lisoires* : la quan-

tité de savon qui se trouve dans le bain doit être à la soie que l'on veut y faire entrer : : 30 : 100, et l'eau doit être à la soie : : 25 : 1.

Pour faire la *cuite*, on renferme la soie dégommée dans des sacs en gros canevas (*poches*), qu'on met à bouillir pendant une heure et demie dans un bain moins riche en savon que le précédent.

Le *blanchiment* consiste à plonger la soie dans un bain chauffé à 95°, formé de 300 litres d'eau et de 500 à 750 grammes de savon blanc de Marseille.

Les soies qui doivent présenter le maximum de blancheur sont exposées en outre à l'action du gaz acide sulfureux (119) [1].

On a essayé sans succès de remplacer le savon par du carbonate de soude. Il paraît que les Chinois ne se servent pas de savon pour obtenir leurs soies blanches. Michel de Grubbens prétend que leur procédé consiste à décreuser la soie dans un bain composé de 25 p. d'eau, 6 p. de farine de blé, 5 p. de sel marin et 5 p. d'une espèce particulière de fèves blanches préalablement lavées.

La soie est souvent adultérée avec de l'acétate de plomb dans le but d'en augmenter le poids. On en a trouvé qui en contenait jusqu'à 50 p. 100. Cette fraude est facile à découvrir à l'aide d'une dissolution d'iodure de potassium acidulée par de l'acide acétique. La soie fraudée devient jaune dès qu'on la touche avec ce réactif. (CHEVALIER.)

b. Blanchiment de la laine. La laine est recouverte aussi d'un enduit particulier qu'on nomme *suint*. C'est un mélange très-complexe qui a été, de la part de M. Chevreul, l'objet d'une étude approfondie. La proportion du *suint* varie selon la nature de la laine : elle est d'autant plus grande que la laine est plus belle.

Le *désuintage* peut s'effectuer en partie par de simples lavages de la laine, lorsqu'elle est encore sur le dos des moutons. On appelle *laine lavée au dos* celle qui a été traitée de cette sorte, et on appelle *surge* celle qui provient d'animaux non lavés. Dans tous les cas, on ne peut compléter le *désuintage* qu'en plaçant les laines dans de l'eau mêlée d'urine putréfiée ; ce qui revient à dire dans de l'eau ammoniacale.

[1] La soie destinée à la fabrication des blondes et qui provient d'une race particulière de vers, la race *sina*, introduite en France depuis le siècle dernier, ne se blanchit pas à l'acide sulfureux. Elle est naturellement blanche et perdrait de ses qualités si elle était soumise à l'action de ce réactif.

On *désuinte* à la fois les deux sortes de laines en faisant succéder dans le même bain la *laine lavée au dos* à la *laine surge*. A cet effet, on plonge pendant dix minutes 3 à 4 kilogrammes de laine surge dans un bain à 65°, composé de 300 litres d'eau et de 75 litres d'urine putréfiée; on répète cette opération jusqu'à ce qu'on ait fait passer 40 kilogrammes de laine. Alors on ajoute au bain 6 à 7 kilogrammes d'urine putréfiée, et l'on y passe en deux fois 90 kilogrammes de laine lavée au dos; après quoi l'on ajoute une nouvelle dose de 6 à 7 kilogrammes d'urine putréfiée, et on y lave 20 kilogrammes de laine surge.

Il faut remarquer que, dans ces circonstances, le désuintage de la laine lavée au dos a lieu tant par le carbonate d'ammoniaque de l'urine putréfiée que par les matières savonneuses abandonnées par la laine surge.

Après le désuintage, les laines sont soumises au lavage en rivière dans des paniers d'osier; celles qui doivent rester blanches sont exposées encore humides à l'action du gaz acide sulfureux. Cet agent rend la laine roide et dure au toucher : on lui redonne sa douceur et sa souplesse primitives par un léger bain de savon.

La laine désuintée renferme du soufre qu'il faut lui enlever avant de la teindre. On y parvient par des immersions réitérées dans de l'eau de chaux.

On démontre la présence du soufre dans la laine en chauffant celle-ci successivement dans une dissolution alcaline faible, puis dans de l'eau acidulée : il se dégage de l'hydrogène sulfuré. Au surplus, la laine se colore en noir quand on la fait bouillir avec une dissolution d'un sel de plomb ou de protoxyde d'étain.

On blanchit la laine tantôt en toison, tantôt filée; cette dernière est toujours d'un plus beau blanc. On a remarqué que la laine des aines se blanchit moins bien que celle des autres parties, et que la laine qui provient d'animaux morts ou malades se prête mal à la teinture.

Quelques personnes, mues par la cupidité, trempent les laines dans du lait de beurre ou dans de l'eau tenant en suspension de la craie; par cette fraude blâmable, elles en augmentent la blancheur et le poids.

RÉSUMÉ.

1074. Le *rocou* renferme l'*orelline* et la *bixine* ($C^{16}H^{13}O^{3}$): la première teint en jaune, la seconde en orangé. La bixine est cristallisable

et volatile, et se change en partie en orelline par l'action de l'air.

1075. Le principe colorant de la *gaude* (*reseda luteola*) est un corps cristallisable et volatil, appelé *lutéoline*. Ce composé est par lui-même incolore ; mais sous l'action de l'air et des mordants, il teint les étoffes en un jaune aussi beau que solide.

1076. La *quercitrine* ($C^{38}H^{20}O^{22}$) est le principe colorant du *quercus tinctoria*. Les alcalis la verdissent d'abord et puis la font passer au jaune rouge. L'acide sulfurique faible la dédouble en *quercitréine* ($C^{26}H^{10}O^{12}$) et en glucose. La quercitrine ne teint en jaune que les parties mordancées des toiles de coton.

1077. Le *bois jaune* provient du *morus tinctoria* qui renferme deux corps, l'un desquels est le *morin* ($C^{16}H^{8}O^{10}$), l'autre l'*acide morintannique* ($C^{60}H^{28}O^{34}$). Ce dernier, sous l'action de l'acide sulfurique froid, engendre l'*acide rufimorique* ($C^{16}H^{6}O^{8}+aq$).

Les matières colorantes du bois jaune se fixent sur le coton non mordancé.

1078. Le *jaune indien* renferme l'*acide euxanthique* ($C^{42}H^{16}O^{22}$), corps cristallisé en aiguilles jaunâtres que les alcalis colorent en jaune foncé, et auquel la chaleur enlève de l'acide carbonique et de l'eau, en le transformant en *euxanthone* ($C^{40}H^{12}O^{12}$).

1078 *bis*. Pendant longtemps, le vert organique des teinturiers, provenait d'un mélange de bleu et de jaune. Cependant le *lo-kao* des Chinois est une couleur végétale simple tirée des *nerpruns* et qu'on est parvenu à fabriquer en France.

1078 *ter* à **1079** *bis*. Les couleurs noires et brunes sont fournies par la *noix de galle*, le *cachou* et le *sumac*.

Ces substances produisent des couleurs jaunes différemment nuancées, et même des couleurs rouges suivant la nature des sels avec lesquels sont mordancés les tissus.

1079 *ter*. Les *mordants* (du mot latin *mordere*) les plus employés sont les sels à base ou d'alumine, ou de fer, ou de cuivre, ou d'étain, ou de plomb. Le mordançage des étoffes précède souvent la teinture : tantôt le mordant est associé à la matière colorante, et quelquefois l'étoffe est déjà mordancée lorsqu'on la plonge dans un bain de teinture où se trouve encore du mordant.

1080. Lorsque les matières colorantes sont insolubles dans l'eau, on les rend solubles au moyen des alcalis. La température des bains de teinture varie suivant l'espèce de la matière colorante. Les étoffes, à cause de leur tissage, se colorent moins bien que les fils, mais ceux-ci ne peuvent pas toujours être teints avant d'être tissés.

1081. On applique plusieurs couleurs sur la même étoffe, soit en disposant les dissolutions colorantes épaissies sur des parties circonscrites de l'étoffe mordancée, soit en plongeant dans un bain de teinture l'étoffe mordancée dans quelques points de sa surface seulement ; ou bien encore, l'étoffe étant complétement mordancée, quelques-unes de ses parties sont *réservées* par des réactifs qui empêchent la matière colorante de se fixer. Enfin, on peut enlever par des *rongeants* une partie de la couleur uniforme dont une étoffe est imprégnée, et appliquer des couleurs diverses sur les parties décolorées.

1082 et **1082** *bis*. Aujourd'hui, l'*hypochlorite de chaux* est le principal agent de blanchiment des étoffes de *coton*, de *lin* et de *chanvre :* il est aidé par le concours des lessives et de l'exposition sur le pré. La *soie* est blanchie au moyen de dissolutions de savon successivement appliquées avec des degrés différents de concentration; les fumigations d'acide sulfureux complètent le blanchiment. La *laine* est désuintée par les alcalis, blanchie par le gaz sulfureux et adoucie par des bains de savon.

LXXIe LEÇON

PRINCIPAUX ACIDES ORGANIQUES NATURELS — ACIDE TANNIQUE. TANNAGE DES PEAUX. — ACIDE MALIQUE.

SOMMAIRE. — 1083. Extraction et propriétés de l'*acide tannique* ou *tannin*. — 1084. Préparation et propriétés de l'*acide gallique*. — 1085. Caractères et préparation de l'*acide pyrogallique*. — 1086. Propriétés et préparation de l'*acide ellagique*. — 1087. Préparation et propriétés de l'*acide rufigallique* ou *paraellagique*. — TANNAGE DES PEAUX. — 1088. *Pélanage*. — 1089. *Épilage*. — 1090. *Gonflement*. —1091. *Tannage*. — 1092. *Tannage abrégé*. — 1093. Fabrication du *maroquin*. — 1094. *Cuir de Russie*. — 1095. Conservation des peaux *sans tannage : (a) mégisserie; (b) chamoiserie; (c) cuirs hongroyés; (d) cuirs en suif*. — 1096. Préparation et propriétés de l'*acide malique : (a)* par les baies du sorbier; *(b)* par l'asparagine; *(c)* par le jus de rhubarbe. — 1097. Acides pyrogénés de l'acide malique. Acides *maléique*, *paramaléique* et *anhydride maléique*. — 1098. Caractères des acides *parasorbique* et *sorbique*. — 1099. L'acide sorbique appartiendrait-il à une série d'acides intermédiaires entre la série des acides gras et celle des acides aromaliques ?

Nous avons étudié, dans la dernière leçon, les matières tinctoriales qui, d'après notre plan, nous ont servi de transition entre les sécrétions organiques neutres et les sécrétions organiques acides. Aujourd'hui nous nous occuperons de ces dernières, en nous bornant toutefois aux plus importantes.

ACIDE TANNIQUE OU TANNIN.

$C^{54}H^{22}O^{34} = 618$ ou 7725.

Nous commencerons par l'*acide tannique* ou *tannin*, substance qui, par sa faible acidité et par la nature de ses applications, pourrait, jusqu'à un certain point, être rangée avec les substances colorantes.

L'écorce du chêne, du marronnier d'Inde, de l'orme, du saule, les feuilles de certains arbres, plusieurs racines vivaces de plantes dont les tiges meurent annuellement, l'enveloppe de plusieurs fruits charnus, quelques sèves, quelques sucs, le cachou, enfin certaines excroissances végétales, telle que la *noix de galle*, contiennent une substance que l'on désigne sous le nom de *tannin.*

Quelle qu'en soit la provenance, le *tannin* jouit toujours de la propriété de former des combinaisons insolubles avec l'albumine, le gluten, la gélatine, la fibrine, les tissus, l'épiderme et la peau des animaux; mais tous les tannins ne se ressemblent pas, et toutes les plantes qui en contiennent en sont différemment pourvues.

1083. **Extraction et propriétés de l'acide tannique ou tannin.** — Le tannin de la noix de galle, ayant été le mieux étudié, sera le seul que nous examinerons.

Voici comment on l'extrait :

On tasse la noix de galle, grossièrement pulvérisée, dans une allonge dont le col est bouché par un tampon de coton terminé par une mèche; on introduit cette allonge dans le goulot d'une carafe; on finit de la remplir avec de l'éther du commerce, et on la bouche: l'éther filtre à travers la noix de galle, et dissout, par sa partie aqueuse [1], le tannin qu'il rencontre. Le liquide qui se réunit dans la carafe se divise en deux couches: l'une, lourde, sirupeuse, ambrée et formée d'une solution aqueuse de tannin; l'autre, légère, verdâtre et formée d'une dissolution éthérée de quelques matières organiques (*fig.* 242). On enlève cette dernière, on lave plusieurs fois avec de l'éther la couche pesante, puis on la transporte dans le vide de la machine pneumatique. On obtient ainsi le tannin très-pur, sous forme d'une masse spongieuse, légère, brillante, sans apparence de cristallisation, rarement blanche, le plus souvent jaunâtre.

Le tannin est inodore ; sa saveur est purement astringente et sans aucune amertume; il est très-soluble dans l'eau ; sa dissolution a une réaction faiblement acide.

L'acide tannique ou le tannin précipite presque toutes les dissolutions métalliques, et les précipités ont souvent des couleurs caractéristiques : aussi est-ce un réactif très-souvent employé dans les laboratoires. Une de ses réactions les plus importantes

[1] L'ether du commerce renferme 10 pour 0/0 d'eau.

est celle qu'il manifeste lorsqu'il est mis en contact avec une dissolution de peroxyde de fer : la liqueur prend une coloration d'un bleu si intense, qu'elle paraît noire. L'encre ordinaire n'est



Fig. 243. — Appareil pour la préparation de l'acide tannique (tannin).

qu'un tannate de sesquioxyde de fer tenu en suspension dans de l'eau épaissie par de la gomme. Avec les sels à base de protoxyde de fer, le tannin ne produit aucune réaction : cela explique pourquoi les caractères tracés avec une encre pâle noircissent en séchant. On prépare l'encre avec du tannin et du sulfate de fer ordinaire (sulfate de protoxyde de fer)[1]; or, pour qu'un pareil mélange devienne noir, il faut que le protoxyde de fer passe à l'état de peroxyde, phénomène qui, dans le cas de l'écriture, ne peut avoir lieu que par l'action lente de l'air.

[1] On prépare l'encre en faisant bouillir une partie de noix de galle dans 15 parties d'eau ; on filtre la liqueur et on la mêle avec une demi-partie de sulfate de fer, et autant de gomme ; on y ajoute souvent du sucre et du sulfate de cuivre. On abandonne le mélange à l'air jusqu'à ce qu'il ait pris une teinte noire foncée.

M. Stark, qui a fait un nombre considérable d'expériences sur la durée des encres, a trouvé que la meilleure et la plus permanente est ainsi composée :

12 parties noix de galle ;
8 parties sulfate d'indigo;
8 parties couperose verte (protosulfate de fer) ;
4 à 6 parties gomme;
32 parties eau.

Le tannin ne se combine pas seulement avec les bases minérales, mais encore avec un grand nombre d'alcaloïdes et avec plusieurs acides minéraux : il a une affinité toute spéciale pour le derme des animaux. Ce tissu, plongé dans une dissolution de tannin, l'absorbe d'une manière si complète, qu'il pourrait servir à le doser : on n'aurait qu'à le peser avant et après l'absorption.

Le tannin est employé spécialement pour le *tannage des peaux* et pour corriger les vins qui ont tourné *au gras*, c'est-à-dire qui ont subi un commencement de fermentation visqueuse. Introduit dans l'économie animale, il paraît se transformer en acides, gallique, pyrogallique et métagallique. (Wöhler et Frerichs.)

Dissous dans l'eau et abandonné à l'air, le tannin absorbe de l'oxygène, dégage de l'acide carbonique et se transforme en *acide gallique*.

$$\underbrace{C^{54}H^{22}O^{34}}_{\text{Tannin.}} + 24\,O = 12\,CO^2 + 4\,HO + \underbrace{3C^{14}H^6O^{10}}_{\text{Acide gallique.}}$$

L'*acide gal ique* étant un produit dérivé du tannin, il est très-probable que cette faible portion d'acide gallique qui existe quelquefois dans les plantes n'est que l'effet de l'oxydation du tannin contenu dans les plantes elles-mêmes.

M. Strecker a prétendu que le tannin, lorsqu'il se transforme en acide gallique, engendre du sucre en s'associant les éléments de l'eau.

$$\underbrace{C^{54}H^{22}O^{34}}_{\text{Tannin.}} = 10\,HO = \underbrace{3C^{14}H^6O^{10}}_{\text{Acide gallique.}} + \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}}$$

Cette observation qui ferait du tannin un *glucoside*, prouverait que cette substance ne se transforme pas toujours en acide gallique par suite d'un phénomène d'oxydation, et que le dégagement de l'acide carbonique que l'on observe lorsque le tannin est abandonné pendant longtemps à lui-même en présence de l'eau, peut provenir de la fermentation du sucre qui se forme en même temps que l'acide gallique.

Mais les expériences de M. Kawalier et de M. Knop enlèvent au tannin toute nature glucoside, et tendent à établir que si, dans sa transformation en acide gallique, du glucose apparaît, on doit l'attribuer non pas au tannin, mais à des substances accidentelles qui l'accompagnent. Il ne faut pas oublier

que le tannin étant un corps incristallisable, il est presque impossible de le purifier.

ACIDE GALLIQUE.

$C^{14}H^{6}O^{10} + 2\ aq. = 188$ ou $2350.$

1084. **Préparation et propriétés de l'acide gallique.** — Pour obtenir l'acide gallique, on abandonne à la température de 25 à 30° de la noix de galle pulvérisée et humectée ; après plusieurs mois, la matière se recouvre de petits cristaux blanchâtres : alors on laisse dessécher la masse, puis on la traite par l'alcool bouillant, qui ne dissout que l'acide gallique, dont il laisse déposer la plus grande partie par le refroidissement. Avec cet acide, il se forme aussi de l'acide *ellagique*, dont nous parlerons bientôt.

On peut également préparer cet acide en introduisant du tannin dans de l'acide sulfurique, moyennement étendu et bouillant, tant qu'il peut s'en dissoudre : par le refroidissement il se dépose de l'acide gallique coloré. On le fait cristalliser plusieurs fois pour le débarrasser d'acide sulfurique, et puis, après en avoir fait une nouvelle dissolution, on le précipite par l'acétate de plomb. Le gallate de plomb, qui se formera, sera suspendu dans l'eau bouillante que traversera un courant d'hydrogène sulfuré ; dès que tout le plomb aura été converti en sulfure de plomb, on filtrera la liqueur, qui, en se refroidissant, laissera déposer l'acide gallique cristallisé et incolore.

L'acide gallique cristallise en prismes confus incolores, solubles dans 100 p. d'eau froide et dans 3 p. seulement d'eau bouillante. Il est très-soluble dans l'alcool, très-peu soluble dans l'éther, ne précipite pas la gélatine et ne se fixe pas sur les membranes animales : propriétés négatives qui le séparent nettement du tannin.

L'acide gallique se comporte comme le tannin vis-à-vis des sels de fer. Il ne précipite pas les sels au minimum et forme un précipité bleu noir dans les sels au maximum. Sous l'influence de la lumière solaire, il réduit rapidement l'azotate d'argent et le perchlorure d'or : aussi est-il employé dans la préparation des *papiers photographiques*.

D'après la composition des gallates, il y a lieu de croire que l'acide gallique est triatomique. Sa formule sera donc :

$$(HO)^3,C^{14}H^3O^7 + 2\ aq.;$$

son eau d'hydratation est éliminée à 100°; l'eau de composition ne peut être remplacée que par des bases.

L'acide gallique a été recommandé pour combattre les gastralgies.

L'acide gallique, chauffé environ à 200°, se déboule en acide carbonique et en acide pyrogallique.

$$\underbrace{C^{14}H^6O^{10}}_{\text{Acide gallique.}} = \begin{cases} C^{12}H^6O^6 = \text{Ac. pyrogallique.} \\ C^2 \quad O^4 = \text{Ac. carbonique.} \end{cases}$$

ACIDE PYROGALLIQUE.

$C^{12}H^6O^6 = 126$ ou 1575.

1085. **Propriétés et préparation de l'acide pyrogallique.** — L'*acide pyrogallique*, découvert par Scheele, cristallise tantôt en aiguilles, tantôt en lames blanches. Il a une saveur amère et astringente, fond à 115° et se sublime à 210°. Il est très-soluble dans l'eau, réduit à froid les sels d'or, de platine et d'argent, colore en bleu intense les sels de protoxyde de fer, en rouge foncé les sels de peroxyde, sans y former de dépôt, et avec le lait de chaux, il donne lieu à un précipité pourpre qui passe au brun. Il ne se combine pas avec les alcalis, mais, sous leur influence, il absorbe promptement l'oxygène de l'air et produit une substance noire, la *pyrogalléine* ($C^{36}H^{20}AzO^{20}$, Rosing), en même temps qu'il y a formation d'acide acétique et d'acide carbonique. C'est grâce à cette propriété qu'on l'emploie avec avantage pour faire l'analyse de l'air (76). On a cru, pendant longtemps, que la lumière altérait la blancheur de cet acide; mais c'est l'ammoniaque de l'air qui produit cet effet. Il est donc inutile de le conserver dans des flacons bleus, ainsi qu'on le fait d'habitude. (Bouis.)

Chauffé à 250°, ou bien maintenu pendant longtemps à une température voisine de son point de fusion, il se dédouble en eau et en *acide métagallique* ou *gallo-ulmique*, substance noire et amorphe, inodore, presque insoluble dans l'eau et soluble dans les alcalis.

$$\underbrace{C^{12}H^6O^6}_{\text{Ac. pyrogallique.}} = \begin{cases} H^2O^2 = \text{Eau.} \\ C^{12}H^4O^4 = \text{Acide métagallique.} \end{cases}$$

Cette réaction explique de quelle manière, en distillant de l'acide gallique, on peut, selon que la distillation est conduite, obtenir ou l'acide pyrogallique seul, ou bien un mélange de cet acide et d'acide métagallique. En effet :

$C^{14}H^{6}O^{10}$ chauffé brusquement à 120° = { $C^{12}H^{4}O^{4}$ = Acide métagallique. C^{2} O^{4} = Acide carbonique. $H^{2}O^{2}$ = Eau. }
Acide gallique.

$C^{14}H^{6}O^{10}$ chauffé lentement... à 200° = { $C^{12}H^{6}O^{6}$ = Acide pyrogallique. C^{2} O^{4} = Acide carbonique. }
Acide gallique.

Il est clair que si la température de la distillation oscille entre ces deux limites, on doit obtenir simultanément les deux acides pyrogénés.

Suivant M. Liebig, on prépare l'acide pyrogallique en mêlant les cristaux bien secs d'acide gallique avec le double de leur poids de pierre ponce grossièrement concassée, et en introduisant ce mélange dans une cornue tubulée jusqu'à ce qu'elle en soit remplie aux trois quarts de sa capacité. On installe la cornue dans un bain de sable, et on l'enfonce presque jusqu'à la tubulure. Un tube de verre passant par cette tubulure descend jusqu'à un demi-centimètre du mélange, et communique, par son extrémité supérieure, avec un flacon d'où part un courant d'acide carbonique. Le col de la cornue doit être assez large et dépasser le bain de sable de 18 centimètres et s'engager dans un récipient qu'on enlèvera facilement (*fig.* 243).

Le courant d'acide carbonique a pour but d'entraîner l'acide pyrogallique chaud au fur et à mesure de sa formation, et d'empêcher que ses vapeurs ne se condensent au sommet de la cornue, car, dans ce cas, les cristaux fondraient et couleraient dans la cornue où ils se décomposeraient. Le courant gazeux entretient aussi l'eau à l'état de vapeur, et la retient à cet état dans la portion du col de la cornue où se déposent les cristaux. Les vapeurs excédantes de l'eau et de l'acide pyrogéné se condensent dans le récipient et forment un sirop qui fournit des cristaux un peu colorés.

Ce procédé ne saurait convenir pour la fabrication en grand de l'acide pyrogallique, qui est effectuée par le même procédé qui sert à la préparation de l'acide benzoïque par voie sèche (844 *a*), à cela près que l'intérieur des cônes de carton est traversé par beaucoup de fils destinés à arrêter les cristaux et à

prévenir leur chute sur le diaphragme de papier qui couvre le poêlon où se trouve l'extrait de noix de galle ou l'acide gallique.

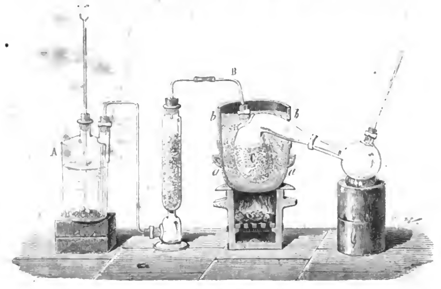


Fig. 243. — Appareil pour la préparation de l'acide pyrogallique par le procédé de M. Liebig.

A source d'acide carbonique sec.
B tube qui doit descendre jusqu'à un demi-centimètre du contenu de la cornue.
aa bain de sable.
bb manchon échancré qui permet d'élever le sable jusqu'à la hauteur de la tubulure de la cornue C.

ACIDE ELLAGIQUE OU BÉZOARDIQUE.

$C^{28}H^{6}O^{16} + 4\,aq = 338$ ou 4225.

1086. Propriétés et préparation de l'acide ellagique. — Nous avons dit que le tannin en s'oxydant produit de l'acide gallique ; ajoutons qu'il produit encore de l'*acide ellagique.* Cette dernière substance est une poudre cristalline d'un gris jaunâtre, sans saveur sensible, à peine soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'alcool d'où l'éther la précipite.

L'*acide ellagique* est biatomique ; par conséquent, sa formule doit être

$$(HO)^2,C^{28}H^4O^{14} + 4\,aq\,;$$

il forme, avec les sels de fer au maximum, un précipité noir

bleuâtre semblable aux précipités que forment les acides tannique et gallique. Il a une tendance à produire des sels avec excès de base.

Suivant M. Chevreul, on isole l'acide ellagique en traitant par la potasse, après l'avoir lavé à l'eau bouillante, le dépôt blanc fauve qui se forme lorsqu'on abandonne au contact de l'air une infusion de noix de galle. En versant un acide sur la dissolution alcaline, l'acide ellagique se dépose sous la forme de petits prismes microscopiques. Certaines concrétions animales, dites *bézoards orientaux*, sont formées en grande partie d'acide ellagique. (Wöhler et Merklein.)

ACIDE RUFIGALLIQUE.

$C^{14}H^{4}O^{8} + 2\,aq = 158$ ou 1975.

1087. **Préparation et propriétés de l'acide rufigallique ou paraellagique.** — Lorsqu'on mêle une partie d'acide gallique avec cinq parties d'acide sulfurique concentré, il se produit, peu à peu une bouillie qui, légèrement chauffée, perd sa consistance, devient jaunâtre et acquiert finalement une teinte cramoisie. Quand la température est arrivée à 140°, on laisse refroidir le mélange et on le verse goutte à goutte dans de l'eau froide : il se produit ainsi un abondant dépôt brun rouge, en partie floconneux, en partie cristallin. Ce dernier est isolé par lévigation et jeté sur un filtre. (Robiquet.)

L'acide rufigallique est en grains cristallins d'un brun de kermès, qui dégagent, à 120°, leur eau d'hydratation. Chauffé fortement, au contact de l'air, il se charbonne et se recouvre de petits prismes d'un rouge cinabre.

En résumé :

L'acide tannique se transforme en acide gallique et en acide ellagique.

L'acide gallique, sous l'influence de la chaleur, se décompose en acide pyrogallique et en acide métagallique.

Sous l'action de l'acide sulfurique concentré, il passe à l'état d'acide rufigallique,

Nous terminerons l'étude du tannin en parlant des industries qui s'y rattachent.

TANNAGE DES PEAUX

La peau desséchée sans aucune préparation s'altérerait promptement si on ne l'imprégnait pas de tannin; elle s'appelle alors *peau tannée*, parce que, pour la préparer, on se sert de *tan*.

Le *tan* n'est que l'écorce pulvérisée du chêne à crochet (*quercus glomerata*), arbre qui renferme beaucoup de tannin.

Les peaux destinées au tannage peuvent être *sèches et non salées* comme celles de Buenos-Ayres, *sèches et salées* comme celles de Bahia, ou *fraîches* comme celles qui sont vendues par les bouchers. Les peaux de bœuf et de buffle sont employées pour la fabrication des *cuirs forts;* celles de vache, de veau et de cheval, pour les *cuirs mous;* celles de mouton et de chèvre, pour les *cuirs minces et très-flexibles* destinés à la fabrication des maroquins et des gants.

Pour amener les peaux exotiques ou sèches au même état que les peaux fraîches ou vertes, on les immerge pendant plusieurs jours dans l'eau, on les piétine, on les étire, et quelquefois même on est obligé de les soumettre à l'action du foulon et de les laisser tremper dans l'eau de chaux.

Les peaux vertes doivent, elles aussi, être macérées pendant deux à trois jours pour qu'elles perdent leurs principes solubles et notamment le sang dont elles sont imprégnées. Celles qui sont destinées à donner des cuirs mous subissent, en outre, quatre opérations consécutives :

1re Le *pélanage ;*
2e L'*épilage ;*
3e Le *gonflement ;*
4e Le *tannage.*

1088. **Pélanage.** — Le *pélanage* consiste à faire passer successivement les peaux dans quatre à cinq cuves (*pélain*) contenant un lait de chaux. On commence par les cuves épuisées par une opération précédente, on continue par celles qui sont de moins en moins épuisées, on finit par une cuve dont le lait de chaux est récent. Cette opération, qui dure de trois semaines à un mois, a pour but de disposer les poils et les lambeaux de chairs à abandonner la peau.

1089. **Épilage.** — Par l'*épilage* ou *débourrage*, on se propose d'enlever le poil des peaux pélanées. A cet effet, on place ces dernières sur un chevalet et on les racle avec un couteau émoussé

dit *couteau rond*; dès que tous les poils sont enlevés, on macère de nouveau les peaux, puis on les place encore sur le chevalet; on leur enlève alors, au moyen d'un couteau tranchant à lame circulaire, les lambeaux de chairs et les bords; ensuite, avec une pierre en grès dur bien uni, on fait disparaître les aspérités qui recouvrent la peau du côté des poils: enfin, avec le couteau circulaire, on nettoie les deux côtés de la peau jusqu'à ce que celle-ci soit bien blanche et que l'eau sorte sans impuretés.

On a amélioré ce procédé en substituant la soude caustique à la chaux : de cette manière, l'épilage et les opérations qui lui succèdent deviennent promptes et faciles. On doit cette innovation à M. Félix Boudet.

1090. **Gonflement.** — On soumet les peaux au *gonflement* en les immergeant dans de l'eau à laquelle on a ajouté de l'acide acétique ou de l'eau de goudron, ou bien encore en les faisant digérer dans de l'eau où se trouve du son et où s'est déjà développée la fermentation acétique. Le plus souvent, on emploie la *jusée*, c'est-à-dire une infusion de *tannée* (tan épuisé) qui, après s'être aigrie au contact de l'air, contient une certaine quantité d'acide lactique. Pendant cette dernière opération, qui dure une quinzaine de jours, les peaux subissent un commencement de tannage et se préparent à recevoir le tannage définitif dans les *fosses*.

1091. **Tannage.** — Le *tannage* a lieu dans des fosses en maçonnerie imperméable. On y place d'abord une forte couche de vieux tan, que l'on recouvre d'une couche de tan frais moins épaisse: on dispose ensuite les peaux les unes sur les autres, en les séparant par des couches de tan dont la supérieure est recouverte de tannée et chargée de planches: on fait alors arriver dans la cuve de l'eau déjà chargée de tan, et en quantité suffisante pour humecter toute la masse. Les fosses restent ainsi remplies pendant cinq à huit mois; dans cet intervalle de temps, on n'enlève les peaux qu'une seule fois pour renouveler le tan interposé.

La marche suivie pour tanner les peaux destinées à la confection des cuirs forts est, en général, la même que celle que nous venons de décrire. Cependant, aux *pélains* on substitue l'*échauffe*, opération qui consiste à faire subir une légère fermentation putride aux peaux entassées dans une chambre chauffée entre 20° et 25°: on modère la fermentation en répandant sur la peau une faible quantité de sel.

Dans plusieurs tanneries, on se contente d'*échauffer* les peaux au moyen de la vapeur. Au bout de vingt-quatre heures d'un pareil traitement, elles sont prêtes à subir l'épilage ordinaire.

Le *gonflement* des peaux pour cuirs forts diffère aussi quelque peu, car de temps en temps, on ajoute à la *jusée* un peu d'acide sulfurique qui abrége l'opération. Enfin, le tannage de cette sorte de peaux dure de dix-huit mois à deux ans.

Au sortir des fosses, les *cuirs forts* ont une consistance spongieuse. Pour les rendre compactes, on les soumet, lorsqu'ils sont secs, au *martelage;* opération qui consiste à frapper, au moyen d'un marteau, le cuir étendu sur des blocs de pierre ou de marbre.

On peut remplacer avec avantage le marteau par des rouleaux qui pressent sans choc le cuir reposant sur des *stocs* chauffés à la vapeur.

1092. **Tannage abrégé.** — On a proposé plusieurs modifications pour rendre plus expéditive l'opération du tannage, bien que tout fasse croire que pour que le tannage soit parfait, il faut que la combinaison du tannin avec la matière animale s'opère lentement.

M. Spilsbury, par exemple, propose de coudre ensemble plusieurs peaux de manière à en faire un réservoir qui ne laisse point échapper l'eau, de remplir la cavité avec du tan et d'introduire de l'eau sous une certaine pression.

M. W. Drake remplit les sacs avec une solution froide de tan, et il introduit de nouveau, dans le même sac, la liqueur qui en exsude. Dès que les peaux commencent à devenir un peu fermes, il élève la température de l'atelier à 60° et la maintient jusqu'à ce que les peaux soient devenues dures et fermes sur tous les points.

M. Knowlys suspend les peaux dans un vase où il introduit une dissolution de tan après y avoir fait le vide.

M. Turnbull fait intervenir le sucre pour enlever cette portion de chaux que l'épilage n'enlève pas et qui s'oppose à l'action prompte du tannin; ensuite il fait passer par endosmose le *liquide tannant* au travers de la peau. Il prétend réduire, par ce procédé, à quatorze jours, la durée de dix-huit mois et économiser les deux tiers de l'écorce de chêne.

Seguin prétendit, lui aussi, il y a longtemps, transformer les peaux en cuir dans l'espace de six semaines en employant de l'acide sulfurique pour opérer l'épilage et le gonflement.

En *tannant à la flotte*, on pourrait en trois semaines faire passer à l'état de cuir les peaux déjà gonflées: on n'aurait qu'à garder, pendant tout ce temps, les peaux dans des infusions tannantes, que l'on remplacerait fréquemment par des infusions de plus en plus fortes.

Enfin en Angleterre et en Allemagne surtout, on tanne rapidement les peaux avec du cachou. Par ce moyen, la fabrication du cuir est opérée dans l'espace de cinq jours, et 1 kilogramme de cachou remplace 7 à 8 kilogrammes d'écorce de chêne. Mais plusieurs de ces procédés ont déjà été reconnus comme donnant de mauvais produits, et la supériorité des autres n'a pas encore été démontrée par une longue expérience.

Toutes les peaux ne sont pas tannées par l'écorce de chêne ou le cachou; celles qui sont destinées à la confection des *maroquins* sont tannées par le *sumac*; les *cuirs de Russie* le sont par l'*écorce de bouleau*.

1093. **Fabrication du maroquin.** — On confectionne le *maroquin* avec des peaux de chèvre et souvent de mouton. On fait revenir les peaux sèches en les tenant plongées, pendant deux à quatre jours, dans de l'eau provenant d'une opération précédente; on les écharne, on les épile à la chaux et on les dégorge en les faisant digérer, pendant vingt-quatre heures, dans un bain de son aigri.

Les peaux, destinées à être teintes en rouge, sont cousues deux par deux, la chair en dedans, de manière à former un sac, puis elles sont passées successivement dans un bain de chlorure d'étain et dans un bain de cochenille. Après les avoir rincées, on découd une partie du sac pour y introduire la quantité de sumac qui est nécessaire au tannage, on y insuffle de l'air, et, après en avoir ficelé l'ouverture, on l'agite en tous sens, pendant quatre heures, dans une faible dissolution de sumac: quand on les a relevées deux fois en vingt-quatre heures, le tannage est terminé.

La couleur noire est donnée aux maroquins par une dissolution de fer dans de la bière aigrie, c'est-à-dire par de l'acétate de fer; le bleu, par une dissolution froide d'indigo blanc; le jaune et toutes ses nuances, par une décoction d'épine-vinette; les violets et les nuances pensée, par de la cochenille appliquée sur des peaux bleues.

Les peaux teintes de la même couleur sont empilées et passées à la presse hydraulique pour chasser l'excès d'eau et pour mieux fixer la couleur.

On termine le maroquin, avant qu'il soit entièrement sec, en l'amincissant avec un couteau droit à fil relevé, en le lustrant avec des cylindres lamineurs en cristal de roche, enfin en lui donnant le grain à l'aide de la paumelle [1].

On obtient un grain en losange en passant dans deux sens un cylindre en bois dur (buis ou poirier) taillé à sa surface en vis très-fine.

1094. **Cuir de Russie.** — On prépare le *cuir de Russie* avec des peaux épilées qu'on fait macérer, pendant quarante-huit heures, dans un bain contenant de la farine de seigle et du levain [2]; après les avoir lavées à grande eau, on les plonge dans une décoction d'écorce de saule où on les travaille deux fois par semaine pendant deux semaines : enfin, on les imprègne du côté de la chair avec l'huile empyreumatique provenant de la distillation de l'écorce de bouleau.

Le cuir ainsi obtenu est coloré en rouge, ne se moisit jamais et n'est pas attaqué par les insectes, à cause de sa forte odeur.

1095. **Conservation des peaux sans tannage.** — *a. Mégisserie.* On peut rendre imputrescibles les peaux sans avoir recours au tannage. Le *mégissier* et le *chamoiseur* n'emploient point de peaux tannées.

On épile les peaux de mouton et de chevreau destinées à la *mégisserie*, en enduisant le côté de la chair avec une bouillie de chaux et d'orpiment [3]; après vingt-quatre heures, le poil tombe. On fait alors passer les peaux au chevalet, puis on les gonfle en les tenant immergées pendant trois semaines en hiver, et trois jours en été, dans un bain de son.

On rend imputrescibles les peaux de cette espèce en les plongeant dans une dissolution chaude d'alun et de sel marin [4]. Ces deux sels se décomposent mutuellement, et il en résulte du sulfate de soude et du chlorure d'aluminium qui se combine avec le tissu cutané, et le rend inaltérable [5].

On blanchit les peaux aluminées en les laissant tremper dans

[1] Morceau de bois plat plus long que large que l'ouvrier tient d'une main par le moyen d'une espèce de gant.

[2] Un kilogramme de farine de seigle pour dix peaux.

[3] M. Boudet a proposé de remplacer ce mélange dangereux par du sulfure de calcium. Ce chimiste a pensé que l'orpiment n'agit qu'en cédant du soufre à la chaux.

[4] 600 à 900 grammes d'alun et 150 à 200 grammes de sel marin par peau.

[5] Depuis quelque temps on commence à tanner légèrement ces peaux en les immergeant dans une infusion d'écorce de saule.

un bain composé de farine, de jaune d'œuf [1] et de la liqueur saline tiède qui a servi à l'opération précédente.

b. Chamoiserie. Le *chamoiseur* emploie les mêmes peaux que le mégissier, et les premières opérations auxquelles il les soumet sont à peu près les mêmes; mais, dès qu'il les retire du bain de son, il les imprègne d'huile de poisson au moyen de foulages répétés dans une espèce de moulin à foulon. Il passe ensuite la peau dans une étuve légèrement chauffée; il lui donne la façon sur le chevalet, la dégraisse en la trempant pendant une heure dans une lessive tiède de potasse à 2 degrés aréométriques, et enfin, il la sèche et il l'étire au *palisson* [2].

c. Cuirs hongroyés. On appelle *cuirs hongroyés* ou de Hongrie les cuirs souples employés par les bourreliers et carrossiers.

Pour les préparer, on plonge les peaux, préalablement épilées par un rasage, dans une dissolution chaude de 1 1/2 à 3 kil. d'alun, et de 1 1/2 à 2 kil. de sel marin, puis on les piétine; ensuite on les passe et on les piétine dans de l'eau chaude; on recommence une seconde fois la même série d'opérations: enfin, on laisse tremper les peaux, pendant huit jours, dans de l'eau alunée, on les sèche, on les piétine encore, on les blanchit au soleil, et on les graisse à la manière des *cuirs en suif.*

d. Cuirs en suif. On prépare les *cuirs en suif* employés par les selliers-bourreliers, en flambant légèrement et à un feu clair, les cuirs étirés, et en appliquant sur leurs deux faces du suif fondu: on laisse le cuir s'imbiber pendant huit à dix heures, on le foule, on passe la paumelle du côté de la chair, puis on les noircit avec de l'acétate de fer. Après la mise en couleur, on donne le grain avec la paumelle, et on lustre la peau avec une décoction d'*épine-vinette.*

Telles sont les principales applications industrielles de l'acide tannique.

ACIDE MALIQUE.

$C^8H^6O^{10}$ ou $[(HO)^2,C^8H^4O^8] = 134$ ou 1675.

Après l'acide tannique, l'acide végétal le plus répandu est l'*acide malique.* Il existe isolé ou combiné avec les bases dans presque tous les fruits rouges, dans les pommes, les poires, les

[1] 600 à 700 grammes de farine et un demi-jaune d'œuf par peau.

[2] Le palisson est un instrument de fer plat et poli, assujetti sur un montant de bois dont les mégissiers se servent pour ouvrir les peaux.

prunes; les groseilles vertes, les champignons, dans les feuilles de joubarbe, d'épinard, de tabac, etc., etc. C'est lui qui généralement donne aux fruits la saveur aigre qu'ils ont avant la maturité.

1096. Préparation et propriétés de l'acide malique. — *a. Par les baies du sorbier des oiseaux.* On prépare l'*acide malique* avec le suc des baies non mûres du *sorbier des oiseaux*. On clarifie le suc avec du blanc d'œuf, puis on y verse l'acétate de plomb qui donne un précipité caillebotté de malate de plomb. Ce sel est chauffé jusqu'à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, et puis on filtre pour séparer le sulfate de plomb. On ajoute à la liqueur filtrée du sulfure de barium qui détermine une précipitation de différents sels de baryte, à l'exclusion du malate qui reste dissous. Le malate de baryte, étant traité par de l'acide sulfurique étendu, donne du sulfate de baryte et de l'acide malique qu'on évapore jusqu'à consistance sirupeuse et qu'on abandonne dans le vide. On obtient ainsi l'acide malique sous forme de mamelons cristallisés incolores composés de prismes à quatre ou six faces, doués de beaucoup d'éclat, fusibles à 83°, déliquescents, et dont la dissolution fait dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée.

b. Par l'asparagine. Lorsqu'on soumet l'*asparagine* à l'action prolongée de l'acide azotique, elle s'assimile les éléments de quatre molécules d'eau, et se transforme en malate d'ammoniaque (PIRIA.)

$$\underbrace{C^8H^8Az^2O^6}_{\text{Asparagine.}} + \underbrace{4HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{(AzH^3,HO)^2,C^8H^4O^8}_{\text{Malate d'ammoniaque.}}$$

Comme l'asparagine (qu'on trouve dans les *graines de vesces* avant la floraison, dans les *pousses d'asperges*, la racine de *guimauve*, le *bois de réglisse*, la *grande consoude*, etc., etc.) n'est pas difficile à extraire des plantes qui la contiennent[1], on voit que ce procédé, outre sa promptitude, présente encore l'avantage de fournir de l'acide malique très-pur.

c. Par le jus de rhubarbe. M. Kopp trouve dans le jus de rhubarbe un moyen facile de se procurer du bimalate de potasse à peu près pur. Un litre de jus de rhubarbe peut fournir facile-

[1] Pour obtenir l'asparagine, on exprime le suc des plantes qui la contiennent, et on le porte à ébullition; on sépare par filtration les matières albuminoïdes coagulées, et la liqueur, évaporée à consistance sirupeuse et abandonnée à elle-même, laisse déposer des cristaux d'asparagine qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

ment de 14 à 18 grammes de malate acide de potasse presque incolore.

On amène le jus à l'état sirupeux, d'abord à feu nu, ensuite au bain-marie. Au bout de quelques jours, il se forme une abondante cristallisation granuleuse au milieu d'un liquide sirupeux brun, de consistance un peu gommeuse.

On sépare le sirop, on presse la masse cristalline, et on la redissout dans de l'eau bouillante pour obtenir une abondante cristallisation de malate acide de potasse incolore.

La concentration des eaux mères donne de ce même sel à plusieurs reprises, mais de plus en plus coloré.

Dans les eaux mères, provenant de la préparation de l'acide succinique par l'action du deutoiodure de phosphore sur l'acide tartrique, M. Dessaignes a trouvé de l'acide malique, ce qui prouve une sorte de parenté entre ces deux derniers acides, puisque l'un peut dériver de l'autre par simple désoxydation. En effet, l'acide tartrique ne diffère de l'acide malique que par deux molécules d'oxygène en plus, et nous avons déjà vu (1054) que ces deux acides peuvent se transformer en acide succinique, comme celui-ci, modifié par substitution, et réduit à l'état d'acide succinique bromé peut se transformer en acide malique.

L'acide malique est biatomique.

Presque tous les malates ne sont solubles que dans l'eau. Il n'y a que le *malate de peroxyde de fer* qui soit soluble dans l'alcool.

Le *malate de plomb* a une propriété qui le caractérise. Ce sel, récemment précipité, est blanc et caillebotté ; mais, peu à peu on voit s'y former des aiguilles nacrées d'un grand éclat, qui partent du centre et remplissent toute la masse.

On reconnaît aussi l'acide malique à ce qu'il ne trouble point l'eau de chaux : celle-ci, saturée et évaporée, donne du malate de chaux cristallin qui se redissout dans l'eau bouillante. Ce caractère suffit pour faire distinguer l'acide malique des autres acides dont nous parlerons plus tard.

1097. Acides pyrogénés de l'acide malique. Acides maléique, paramaléique et anhydride maléique. — Si l'on soumet l'acide malique à une température de 175°, il se dédouble en eau, en acide *maléique anhydre* et en *acide maléique*.

$$\underbrace{2C^8H^6O^{10}}_{\text{Acide malique.}} = \begin{cases} [(HO)^2,C^8H^2O^6] = \text{Acide maléique.} \\ C^8H^2O^6 = \text{Anhydride maléique.} \\ 6\,HO = \text{Eau.} \end{cases}$$

L'acide maléique cristallise en prismes obliques à base rhombe et sa saveur est nauséabonde et métallique. Il est très-soluble dans l'eau et l'alcool, sa dissolution n'est pas troublée par l'eau de chaux, il fond vers 130°, et distillé brusquement, il perd 2 équivalents d'eau en devenant anhydre. Il est biatomique.

Si on le maintient à quelques degrés seulement au-dessus de son point de fusion, c'est-à dire de 130 à 140°, il ne gagne rien, il ne perd rien, mais il subit une modification moléculaire, change ses propriétés physiques et devient monoatomique. Ainsi transformé, il porte le nom d'*acide paramaléique*, fond vers 200°, se volatilise à une température encore plus élevée, est très-peu soluble dans l'eau et sa composition est désormais représentée par C^4HO^3,HO : en un mot, il a toutes les propriétés et les caractères de l'*acide fumarique*, qu'on tire de la fumeterre (*fumaria officinalis*), et de l'*acide bolétique* qu'on extrait des champignons.

Ce nouvel acide se distingue par sa propriété de former avec l'oxyde d'argent un sel aussi insoluble que le chlorure de ce même métal.

M. Dessaignes est parvenu à transformer le *fumarate* ou *paramaléate acide d'ammoniaque* ($AzH^3HO,C^8H^3O^7$) en *acide aspartique* ($C^8H^7AzO^8$). A cette occasion M. Pasteur a observé que l'*acide aspartique*, obtenu par le procédé de M. Dessaignes, n'exerce aucune action sur la lumière polarisée, tandis que l'*acide aspartique* provenant de l'*asparagine* en fait dévier le plan de polarisation. Comme l'acide fumarique ou paramaléique est inactif sur la lumière polarisée, et que l'asparagine est au contraire très-active, on voit que le même corps exercera ou n'exercera pas d'action sur le plan de polarisation des rayons lumineux, suivant qu'il dérivera d'un corps actif ou d'un corps inactif.

Ce fait est encore confirmé par une autre observation. M. Pasteur, en appliquant à l'acide aspartique inactif le même mode d'action qui a servi à M. Piria pour obtenir l'*acide malique* à l'aide de l'asparagine (1096, *b*), est parvenu à le transformer en *acide malique inactif*.

Il y a donc deux acides aspartiques, et deux acides maliques : comparés deux à deux, ils ne présentent d'autres dissemblances que celle d'agir ou de ne pas agir sur le plan de polarisation des rayons lumineux polarisés.

ACIDE PARASORBIQUE ET ACIDE SORBIQUE.

$C^{12}H^8O^4 = 112$ ou 1400.

1098. **Caractères des acides parasorbique et sorbique.** — En distillant les eaux mères du bimalate de chaux préparé avec les baies du sorbier, M. Merck a obtenu une huile volatile que M. Hofmann a étudiée.

L'huile à 15° a une densité égale à 1,068 et bout à 221° : quoique peu soluble dans l'eau, il lui communique l'acidité.

Cette huile qu'on a appelée *acide parasorbique*, soumise à l'action de l'hydrate de potasse à la température de 100°, ou à celle de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, se transforme en un bel acide cristallisable isomère, l'*acide sorbique*, qui donne des sels, des éthers composés, la sorbamide, le chlorure sorbylique, etc.

1099. **L'acide sorbique appartiendrait-il à une série d'acides intermédiaire entre la série des acides gras et celle des acides aromatiques ?** — M. Hofmann suppose que l'acide sorbique appartient à une série nouvelle d'acides volatils à 4 équivalents d'oxygène, intermédiaire entre celle des *acides gras*, dont l'acide acétique est le type, et celle des *acides aromatiques*, dont le type serait l'acide benzoïque.

Il y a cela de commun entre ces deux séries, que chaque terme ne diffère de celui qui le précède ou qui le suit que par $\pm C^2H^2$ (homologie). Nous montrerons cette relation non pas pour les acides gras, puisqu'elle nous est connue depuis longtemps, mais pour les autres acides que M. Hofmann a appelés *aromatiques*, en faisant allusion à leur provenance autant qu'à certains de leurs caractères chimiques distinctifs, tels que d'échanger facilement un ou deux équivalents de leur hydrogène pour un ou deux équivalents de vapeurs nitreuses, et de se dédoubler, sous l'action de la chaleur, de la chaux ou de la baryte, en acide carbonique et en un carbure d'hydrogène unique, sans complication de phénomènes, et par une réaction très-simple et très-nette.

Acide benzoïque...... $= C^{14}H^6O^4$
— toluique........ $= C^{16}H^8O^4$
....
— cuminique...... $= C^{20}H^{12}O^4$

Ces trois acides, on le voit, satisfont à la loi d'homologie, sont

extraits d'essences, ou de résines, ou de baumes, c'est-à-dire de substances odoriférantes, donnent facilement des acides nitrés par substitution, et, sous l'action des terres alcalines, ils engendrent des carbures d'hydrogène [*benzène* ($C^{12}H^6$), *toluène* ($C^{14}H^8$), *cumène* ($C^{18}H^{12}$)] dont la composition, ajoutée à celle de deux molécules d'acide carbonique, représente les acides d'où ils dérivent.

Si l'acide cinnamique ($C^{18}H^8O^4$), tiré de l'essence de cannelle, contenait 2 molécules d'hydrogène de plus, il serait évidemment le troisième terme de la série, puisqu'il réunit tous les caractères chimiques distinctifs des autres acides aromatiques ; mais comme il n'en est pas ainsi, on doit le considérer comme lié à cette famille, non pas par l'homologie, mais par l'isologie.

Voici maintenant de quelle manière M. Hofmann rapproche l'acide sorbique, d'une part, des acides aromatiques et, d'autre part, des acides gras ;

Si l'on compare l'acide sorbique avec les membres des séries grasses et aromatiques contenant le même nombre d'équivalents de carbone, on trouve que le nombre d'équivalents d'hydrogène de l'acide sorbique est intermédiaire aux proportions d'hydrogène des deux autres acides.

$C^{12}H^{12}O^4$	$C^{12}H^8O^4$	$C^{12}H^4O^4$
Acide caproïque.	Acide sorbique.	Homologue inférieur de l'acide benzoïque.

Une remarque semblable s'applique au carbone quand on compare l'acide sorbique à deux termes contenant les mêmes proportions d'hydrogène.

$C^8H^8O^4$	$C^{12}H^8O^4$	$C^{16}H^8O^4$
Acide butyrique.	Acide sorbique.	Acide toluique.

Si des découvertes ultérieures viennent faire connaître des homologues de l'acide sorbique et confirmer les idées de M. Hofmann, les acides monoatomiques à 4 équivalents d'hydrogène se trouveront naturellement classés en trois séries distinctes et bien caractérisées.

RÉSUMÉ.

1033. On extrait le *tannin* ou *acide tannique ordinaire* ($C^{54}H^{22}O^{34}$) de noix de galle, au moyen de l'éther du commerce. Ce corps est in-

cristallisable, précipite presque toutes les dissolutions métalliques, forme l'encre ordinaire avec les sels à base de sesquioxyde fer, et a une affinité spéciale pour le derme des animaux. En s'oxydant, il passe à l'état d'*acide gallique*.

1084. Une bouillie épaisse de noix de galle abandonnée longtemps à l'air, la température étant de 25 à 30°, se recouvre de petits cristaux d'*acide gallique* ($C^{14}H^{6}O^{10}+2aq$). Cet acide ne précipite pas la gélatine comme le tannin, et précipite en noir les sels de sesquioxyde de fer. C'est un acide triatomique; distillé à 200°, il se dédouble en acide *pyrogallique* et en acide carbonique.

1085. L'*acide pyrogallique* ($C^{12}H^{6}O^{6}$) cristallise tantôt en aiguilles, tantôt en lames blanches, fond à 115° et se sublime à 210°. Il colore en rouge foncé les sels de sesquioxyde de fer, et en bleu intense les sels de protoxyde. Mis en contact avec les alcalis, il absorbe promptement l'oxygène de l'air et se transforme en *pyrogalléine* ($C^{36}H^{20}Az^{6}O^{20}$). Distillé à 250°, il se dédouble en eau et en *acide métagallique* ($C^{12}H^{4}O^{4}$). La lumière n'agit aucunement sur l'acide pyrogallique.

1086. L'*acide ellagique* ou *bézoardique* ($C^{28}H^{6}O^{16}+4aq$) se forme, en même temps que l'acide gallique, dans la noix de galle humide exposée longtemps à l'air. On peut l'extraire également des *bézoards orientaux*. Cet acide a la forme d'une poudre cristalline d'un gris jaunâtre, peu soluble dans l'eau et presque insipide. Il est biatomique.

1087. L'*acide rufigallique* ou *paraellagique* ($C^{14}H^{4}O^{8}+2aq$) est le produit de l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide gallique. L'acide rufigallique se déshydrate à 120° et, chauffé fortement à l'air, il se recouvre de petits prismes d'un rouge de cinabre.

1088 à **1092.** On appelle *tannées* les peaux dont la substance, pénétrée de tannin, est devenue imputrescible. Avant d'être tannées, les peaux doivent être épilées et macérées : leur contact avec le *tan* (écorce de chêne en poudre) dure de 5 mois à 2 ans, suivant la nature de la peau. Toutes les tentatives, pour abréger la durée du tannage, ont été peu satisfaisantes.

1093 et **1094.** Les *maroquins* sont des peaux de chèvre ou de mouton tannées avec du *sumac*. Les peaux qui portent le nom de *cuir de Russie* sont tannées avec une décoction d'*écorce de saule*.

1095. On peut rendre les peaux imputrescibles sans avoir recours au tannage. Les *mégissiers* conservent celles de mouton et de chevreau, en les imprégnant de sels à base d'alumine ; les *chamoiseurs*, en les pénétrant d'huile de poisson.

Les *cuirs hongroyés* sont des peaux souples alunées, et les *cuirs en suif* sont des peaux pénétrées de suifs par leurs deux faces.

1096. On extrait l'acide malique ($C^{8}H^{6}O^{10}$), soit des *baies du sorbier des oiseleurs*, soit du *jus de rhubarbe*, ou bien encore en traitant l'asparagine par l'acide azotique.

Cet acide biatomique cristallise en prismes à quatre ou six faces et fond à 83°. Sa dissolution dévie le plan de polarisation de la lumière polarisée, pourvu que l'acide ne soit pas préparé avec l'acide aspartique inactif, car, dans ce cas, la dissolution est aussi inactive.

L'acide malique ne trouble point l'eau de chaux.

1097. L'acide malique, chauffé à 175°, se décompose en eau, en acide *maléique* ($C^8H^4O^8$) et en *anhydride maléique* $C^8H^2O^6$).

L'acide maléique cristallise en prismes obliques à base rhombe et il est fusible à 130°. Sa dissolution ne trouble pas l'eau de chaux. Distillé brusquement, il devient anhydride maléique. Enfin, il est biatomique.

Entretenu pendant longtemps à la température de 130 à 140°, il passe, sans changer de composition, à l'état d'acide *paramaléique*, qui est identique avec l'acide *fumarique* tiré de la *fumeterre* et avec l'acide *bolétique* tiré des champignons.

1098 et **1099**. En distillant les eaux mères du bimalate de chaux, préparé avec le jus des baies du sorbier, on obtient l'*acide parasorbique* ($C^{12}H^8O^4$) sous la forme d'une huile bouillant à 221°. Cet acide, chauffé à 100° avec une dissolution alcaline concentrée ou avec de l'acide chlorhydrique, se métamorphose en *acide sorbique* sans changer de composition. L'acide sorbique est un acide cristallisable, qui donne des sels, des éthers composés, la sorbamide, etc., et qui probablement appartient à une nouvelle série d'acides volatils monoatomiques à quatre équivalents d'oxygène, intermédiaire entre la série des acides gras et celle des acides aromatiques.

LXXIIe LEÇON

ACIDES ORGANIQUES (SUITE ET FIN). — ACIDE TARTRIQUE. ACIDE CITRIQUE — ACIDE OXALIQUE.

Sommaire. — 1100. Préparation et propriétés de l'*acide tartrique*. — 1101. Préparation et propriétés du *bitartrate de potasse*. — Émétiques. — 1102. Préparation et propriétés de l'*émétique normal*. — 1103. Préparation et propriétés de la *crème de tartre soluble*. — Principaux acides pyrogénés de l'acide tartrique. — 1104. Préparation et propriétés de l'*acide tartrique anhydre* : (*a*) modification *insoluble*; (*b*) modification *soluble* ou *acide tartrélique*. — 1105. Préparation et propriétés de l'*acide pyruvique*. — 1106. Préparation et propriétés de l'*acide pyrotartrique*. — 1107. Relations entre l'*acide tartrique* et l'*acide racémique*. — 1108. *Acide racémique artificiel*. — 1109. Extraction et propriétés de l'*acide citrique*. — Acides pyrogénés dérivés de l'acide citrique. — 1110. Préparation et propriétés de l'*acide aconitique* ou *citridique*. — 1111. Préparation et propriétés de l'*acide itaconique*. — 1112. Préparation et propriétés de l'*acide citraconique* ou *pyrocitrique* ou *citribique*. — 1113. Préparation et propriétés de l'*acide oxalique*. — Principaux oxalates. — 1114. *Oxalates de potasse*. — 1115. *Oxalates ammoniacaux*. — Résumé.

ACIDE TARTRIQUE.

$C^8H^6O^{12} = 150$ ou 1,875.

L'acide tartrique, isolé pour la première fois par Scheele, existe dans un grand nombre de fruits et de végétaux. Le raisin est, de

tous les fruits, celui qui en possède le plus, et il renferme cet acide à l'état de bitartrate de potasse et de tartrate neutre de chaux.

Pendant la vinification du jus de raisin, ces deux sels se déposent, grâce à leur insolubilité dans l'eau alcoolisée, et forment une croûte adhérente aux parois des tonneaux. Cette croûte porte le nom de *tartre :* elle est rouge ou blanche, suivant que le vin d'où elle provient est lui-même rouge ou blanc. Elle sert à la préparation de la *crème de tartre*, d'où l'on tire l'*acide tartrique*.

1100. **Préparation et propriétés de l'acide tartrique.** — Lorsqu'on verse dans une dissolution bouillante de crème de tartre (*bitartrate de potasse*) une quantité suffisante de craie, on remarque une effervescence due au dégagement de l'acide carbonique ; il se forme un dépôt de tartrate de chaux, et on trouve dans le liquide du tartrate neutre de potasse. Dans cette réaction, il arrive que la moitié de l'acide tartrique de la crème de tartre passe à l'état de tartrate de chaux qui est insoluble, l'autre moitié continue à rester combinée avec la potasse et forme un tartrate neutre qui est soluble. Si l'on verse du chlorure de calcium dans cette liqueur, on réduira ce qui reste de l'acide tartrique à l'état de tartrate de chaux. En traitant ce dernier sel par une quantité convenable d'acide sulfurique étendu de trois à quatre fois son poids d'eau (52 parties d'acide sulfurique concentré pour 100 parties de crème de tartre), la chaux se transforme en sulfate de chaux, et l'acide tartrique devient libre et reste dissous dans la liqueur. Si l'on évapore cette dernière jusqu'à consistance de sirop et si on l'abandonne à elle-même dans un endroit un peu chaud, elle donne de beaux cristaux d'acide tartrique, que l'on purifie par une seconde cristallisation.

L'acide tartrique peut être préparé artificiellement, car il s'en forme lorsqu'on traite le sucre de lait (lactine) par de l'acide azotique, dans le but de préparer l'acide mucique. (LIEBIG.) Nous avons vu d'ailleurs que l'acide succinique bromé peut donner naissance à de l'acide tartrique ; en effet le dibromosuccinate d'argent soumis à l'action de l'eau donne de l'acide tartrique et du bromure d'argent.

$$\underbrace{C^8H^2Br^2Ag^2O^8}_{\text{Dibromosuccinate d'argent.}} + 4HO = \underbrace{C^8H^6O^{12}}_{\text{Ac. tartrique.}} + 2AgBr$$

(PERKIN ET DUPPA.)

L'acide tartrique cristallise en prismes obliques à base rhombe

terminés par des sommets dièdres, dont la densité est de 1,75. Ils sont volumineux et inaltérables à l'air, ont une saveur acide et agréable, se dissolvent facilement dans l'eau, l'alcool et l'esprit-de-bois et, jetés sur des charbons ardents, ils répandent l'odeur de caramel.

La dissolution aqueuse d'acide tartrique est *dextrogire*, et son énergie spécifique augmente avec la proportion d'eau et la température. Son mode de dispersion des plans de polarisation est régi par une loi toute spéciale, différente de celle à laquelle sont soumises les substances douées de la propriété rotatoire moléculaire, loi qui disparaît sous l'influence de l'acide borique ou des alcalis.

Ces propriétés physiques, observées par M. Biot, caractérisent l'acide tartrique, et, jusqu'à présent, on ne connaît que l'*acide malique actif*, qui, d'après M. Pasteur, possède les mêmes propriétés exceptionnelles. Plus tard nous verrons qu'il existe encore un acide tartrique lévogire et un acide tartrique inactif.

L'acide tartrique est biatomique. Il ne décompose ni le chlorure de calcium, ni l'azotate de chaux. Mis en contact avec l'eau de chaux, il donne lieu à un précipité, qu'un excès d'acide dissout et qui reparaît plus tard sous la forme de petits cristaux. Versé en excès dans une dissolution de potasse, il donne lieu à un dépôt cristallin de crème de tartre.

L'acide tartrique, chauffé longtemps (400 heures) avec de l'acide chlorhydrique, se convertit en partie en acide *pyrotartrique*, en acide *racémique* et en un autre acide isomère du précédent, que M. Dessaignes a nommé acide *mésotartrique*.

Quand on fond rapidement l'acide tartrique, de manière toutefois à ne pas dépasser la température de 170°, il donne naissance à deux acides isomères, sans que son poids ait subi aucun changement. Le premier de ces deux acides est l'*acide métatartrique*, dont la capacité de saturation est la même que celle de l'acide tartrique. Les sels auxquels il donne naissance se distinguent des tartrates correspondants par leur forme et par leur plus grande solubilité. Le second acide isomère a été appelé *acide isotartrique*. Il paraît être monoatomique, et la composition de ses sels neutres est la même que celle des bitartrates ordinaires. Ces faits ont été observés par MM. Laurent et Gerhardt.

M. Frémy a trouvé, de son côté, que l'acide tartrique, chauffé pendant plusieurs heures dans une étuve dont la température reste constamment à 190°, perd deux équivalents d'eau, se dé-

double en deux acides, l'*acide tartrélique* ou *isotartridique* (acide découvert par Braconnot), et en *acide tartrique anhydre*.

Si l'on distille l'acide tartrique à la température de 200°, on obtient une liqueur contenant de l'acide acétique et de l'*acide pyruvique*.

Lorsqu'on distille l'acide tartrique brusquement et à la température de 300°, on recueille un liquide brun qui, soumis à une nouvelle distillation, puis concentré dans le vide de la machine pneumatique, se prend en une masse cristalline.

En résumé, l'acide tartrique, soumis à l'influence de la chaleur, peut subir plusieurs transformations.

à 170° =	acide métatartrique............	$C^8 H^4 O^{10}, 2HO$
	acide isotartrique.............	$C^8 H^5 O^{11}, HO$
à 190° =	acide tartrique anhydre........	$C^8 H^4 O^{10}$
	acide tartrélique..............	$C^8 H^4 O^{10}, HO$
à 200° =	acide pyruvique................	$C^6 H^3 O^5, HO$
à 300° =	acide pyrotartrique............	$C^{10} H^8 O^8$

PRINCIPAUX TARTRATES

Parmi les tartrates, nous ne trouvons que la crème de tartre et l'émétique qui méritent de fixer notre attention.

BITARTRATE DE POTASSE OU CRÈME DE TARTRE.

$KO, HO, C^8 H^4 O^{10}$ = 188,14 ou 2351,75.

1101. **Préparation et propriétés du bitartrate de potasse.** — Nous avons déjà dit que, pendant la vinification du *jus de raisin*, il se dépose spontanément une certaine quantité de tartre, mélange de bitartrate de potasse et de tartrate de chaux : en éliminant ce dernier sel et les matières colorantes, on a la *crème de tartre* ou *bitartrate de potasse pur*. A cet effet, on pulvérise le tartre, on le fait bouillir pendant plusieurs heures avec une quantité d'eau suffisante pour le dissoudre, puis on abandonne la liqueur au refroidissement : au bout de quelques jours, il se forme des cristaux, qu'on redissout dans l'eau bouillante à laquelle on ajoute de l'argile et du noir animal. La dissolution filtrée donne, en se refroidissant, des cristaux très-purs de bitartrate de potasse. Ce sel cristallise en prismes obliques à base rhombe, craque sous la dent, a une saveur acide, rougit le tournesol, exige, pour se dissoudre, 240 parties d'eau à 10°, ou 15 parties

d'eau bouillante, et il est insoluble dans l'alcool. Il est décomposé par la chaleur, en laissant un résidu formé de carbonate de potasse et de charbon, que l'on appelle *flux noir*, en opposition du *flux blanc*, nom qui désigne une substance que l'on prépare en brûlant un mélange d'une partie de crème de tartre et de 2 parties de nitre.

Le flux blanc sert comme fondant. Le flux noir sert à la fois comme fondant et comme réducteur.

Si, dans la formule du bitartrate de potasse, on remplace l'eau basique par une base proprement dite, on a un *tartrate neutre*, ou un *tartrate double*; par de la potasse, on a le *tartrate neutre de potasse* [$(KO)^2,C^8H^4O^{10}$]; par la soude, le *sel de Seignette* ($KO,NaO,C^8H^4O^{10} + 7aq$), ou *tartrate double de potasse et de soude*, etc., etc. Lorsque la molécule d'eau basique est remplacée par un oxyde de la formule MO^3, on a un *émétique*.

ÉMÉTIQUES.

Bien que les *émétiques* aient longtemps attiré l'attention des chimistes, leur véritable nature est encore mal connue. Il n'est pas aisé, en effet de s'expliquer comment un oxyde de la formule MO peut être remplacé dans un sel par un oxyde de la formule MO^3; en outre, tous les émétiques préalablement déshydratés jouissent de la singulière propriété d'abandonner encore deux molécules d'eau lorsqu'ils sont exposés à une température convenablement élevée. Les émétiques chauffés de la sorte ne contiennent donc plus d'acide tartrique, car tout en admettant que l'oxygène de l'eau éliminée provienne de l'oxyde, il faut convenir que l'hydrogène ne peut être fourni que par l'acide. Ces faits constituent des anomalies.

On a considéré comme autant d'émétiques certains composés qui se forment lorsque l'eau basique du bitartrate de potasse est remplacée par certains acides faibles, tels que les acides borique, arsénieux, arsénique, antimonique. Il est certain que plusieurs d'entre eux, et notamment celui qui provient de l'acide borique, perdent, lorsqu'ils sont convenablement chauffés, deux molécules d'eau, précisément comme font les émétiques ordinaires.

Les plus importants de ces singuliers composés sont : l'*émétique* proprement dit et la *crème de tartre soluble*.

ÉMÉTIQUE D'ANTIMOINE.

$KO,SbO^3,C^8H^4O^{10} + 2\,aq = 343,14$ ou $4289,25$.

1102. **Préparation et propriétés de l'émétique normal.** — Le corps que l'on appelle vulgairement *émétique* est un bitartrate de potasse dans lequel la molécule d'eau basique a été remplacée par une molécule d'oxyde d'antimoine (SbO^3). On le prépare en faisant bouillir, dans 5 ou 6 parties d'eau, des quantités égales d'oxyde d'antimoine et de crème de tartre : la dissolution chaude filtrée abandonne, par le refroidissement ou par l'évaporation, l'émétique sous forme de beaux cristaux dont la forme primitive est l'octaèdre à base rhombe.

L'émétique a une saveur métallique et désagréable. Il est soluble dans 2 parties d'eau bouillante et dans 14 parties d'eau froide. Chauffé à 100°, il devient anhydre : à 228°, il perd les éléments de deux molécules d'eau dont l'hydrogène doit nécessairement appartenir à la molécule tartrique, qui néanmoins se régénère par le contact de l'eau. Dissous dans l'eau et mis en contact avec certains sels également dissous, il échange sa potasse pour la base de ces sels. Ainsi, l'on peut, par double décomposition, obtenir les émétiques d'argent, de plomb, etc., etc.

Les acides, les alcalis et les terres alcalines décomposent l'émétique. C'est pourquoi ce médicament ne doit jamais être associé à de pareilles substances.

Si l'on chauffe un mélange d'émétique et de noir de fumée, on obtient pour résidu un alliage d'antimoine et de potassium. Cet alliage est tellement pyrophorique, qu'il peut s'enflammer avec détonation au contact de l'air humide.

CRÈME DE TARTRE SOLUBLE.

$KO,BoO^3,C^8H^4O^{10} = 214,03$ ou 2675.

1103. **Préparation et propriétés de la crème de tartre soluble.** — On prépare la *crème de tartre soluble* en dissolvant dans l'eau bouillante 100 parties de crème de tartre et 32 ½ parties d'acide borique cristallisé : la liqueur, concentrée par évaporation, laisse une masse blanche amorphe, soluble dans 1 ½ partie d'eau froide, et qui, chauffée à 285°, perd les éléments de 2 équivalents d'eau, et ne renferme plus, par conséquent, l'acide tartrique tel que nous nous le figurons à l'état anhydre; mais,

redissoute dans l'eau, elle reprend sa nature primitive. La crème de tartre soluble est très-employée comme purgatif.

PRINCIPAUX ACIDES PYROGÉNÉS DÉRIVÉS DE L'ACIDE TARTRIQUE

ACIDE TARTRIQUE ANHYDRE.

$C^8H^4O^{10} = 132$ ou 1650.

1104. Préparation et propriétés de l'acide tartrique anhydre. — Il existe deux modifications isomères de l'acide tartrique anhydre : l'une soluble dans l'eau, l'autre insoluble.

a. Modification insoluble. On met dans une capsule de porcelaine 15 à 20 gr. d'acide tartrique en poudre, et on chauffe sur un petit fourneau contenant quelques charbons ardents : la matière fond d'abord, et se convertit peu à peu en une masse très-boursouflée et blanche. L'opération ne doit pas durer plus de quatre à cinq minutes; on détache ensuite la masse, et on la porte dans une petite étuve à l'huile où on la chauffe, pendant quelques instants, à 150° environ. On la lave à l'eau froide, on l'exprime entre des doubles de papier Joseph et on la dessèche dans le vide. (FRÉMY.)

b. Modification soluble ou acide tartrélique. On l'obtient en chauffant brusquement l'acide tartrique à feu nu, dans une capsule, pendant quelques minutes, jusqu'à ce qu'il se soit transformé en une masse spongieuse jaunâtre déliquescente dont la dissolution est acide.

Maintenu pendant quelque temps à 180°, l'acide tartrélique se métamorphose en acide tartrique anhydre insoluble. Les sels auxquels il donne naissance représentent la formule des bitartrates ($C^8H^3MO^{10}$) moins deux équivalents d'eau.

Ces deux variétés d'anhydride tartrique passent facilement à l'état d'acide tartrique normal, tant par l'action pure et simple de l'eau, que par celle des alcalis. (FRÉMY.)

ACIDE PYRUVIQUE.

$C^6H^4O^6 = 88$ ou 1100.

1105. Préparation et propriétés de l'acide pyruvique. — Cet acide, découvert par Berzelius en 1834, s'obtient par la dis-

tillation de l'acide tartrique à une température qui ne doit pas dépasser 220°. Le produit qui passe dans le récipient doit être distillé au bain-marie, et le nouveau produit sera saturé à froid avec le carbonate de plomb récemment précipité et encore humide : celui-ci s'y dissout d'abord sans résidu, mais au bout de quelque temps, on voit se précipiter le pyruvate de plomb sous la forme de petits grains ténus, qui finissent par remplir toute la masse. On continue l'addition du carbonate jusqu'à cessation de toute effervescence. On laisse reposer la masse pendant vingt-quatre heures dans un lieu froid, ensuite on recueille le dépôt sur un filtre, et on le lave avec une petite quantité d'eau froide : puis, après l'avoir délayé dans un peu d'eau, on le décompose par un courant d'hydrogène sulfuré. La liqueur acide est séparée du sulfure de plomb et ensuite concentrée dans le vide sur de l'acide sulfurique.

L'acide pyruvique a la consistance sirupeuse et ne cristallise pas. Chauffé, il exhale une odeur piquante et, si la température est poussée un peu loin, il se décompose. L'acide sulfurique le noircit, et l'acide nitrique le fait passer à l'état d'acide oxalique.

Voici comment il dérive de l'acide tartrique :

$$\underbrace{C^8H^6O^{12}}_{\text{Ac. tartrique.}} = \underbrace{C^6H^4O^6}_{\text{Ac. pyruvique.}} + 2CO^2 + 2HO$$

Les *pyruvates* ne sont cristallisables que préparés à froid ; la chaleur, même de 100°, les altère. Un des caractères distinctifs de leurs dissolutions consiste à devenir d'un rouge foncé lorsqu'on y verse goutte à goutte la solution d'un sel à base de protoxyde de fer.

ACIDE PYROTARTRIQUE.

$C^{10}H^8O^8 = 132$ ou 1650.

1106. Préparation et propriétés de l'acide pyrotartrique. — L'acide pyrotartrique, entrevu pour la première fois par Guyton de Morveau, s'obtient en quantité relativement abondante toutes les fois qu'on distille lentement et à feu nu, dans une cornue spacieuse, un mélange, par parties égales, d'acide tartrique et de pierre ponce en poudre. Le produit de la distillation sera mêlé avec de l'eau, filtré à travers du papier préalablement mouillé et enfin concentré par évaporation : par le repos, il se prendra en une masse cristalline salie par une

huile empyreumatique, dont on la séparera en l'étendant sur du papier buvard, et en l'abandonnant sous une cloche à côté d'un vase rempli d'alcool. Les vapeurs d'alcool se condensent sur les cristaux et dissolvent l'huile empyreumatique qui pénètre ainsi dans le papier buvard. On complète la purification de l'acide pyrotartrique en le mettant en digestion avec de l'acide azotique, qui ne l'attaque pas lorsqu'il est pur : enfin, on le fait cristalliser dans l'eau. (MILLON et REISET.)

L'acide pyrotartrique se présente sous la forme de prismes obliques à base rhombe, tronqués sur les arêtes latérales. Il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, fond à 10°, commence à bouillir à 190°, se volatilise ensuite, et se transforme partiellement en anhydride ($C^{10}H^{6}O^{6}$).

Une dissolution concentrée d'acide pyrotartrique ne trouble pas les eaux, de chaux, de baryte et de strontiane, ni l'acétate de plomb.

L'acide pyrotartrique étant biatomique, sa formule doit être

$$(HO)^2,C^{10}H^6O^6.$$

ACIDE RACÉMIQUE.

$C^8H^6O^{12} + aq = 159$ ou $1987,5$.

1107. **Relations entre l'acide tartrique et l'acide racémique.** — M. Kestner de Thann parvint, en 1820, à extraire de la crème de tartre des raisins du midi de l'Europe un acide particulier qu'il nomma *acide thannique,* et qui, plus tard, fut appelé *acide racémique.* Ni M. Kestner, ni aucun autre chimiste, n'ont pu en extraire depuis d'une manière méthodique et par un procédé industriel ; de sorte que cet acide, indépendamment de ses propriétés remarquables, est un des produits les plus rares de la chimie.

L'*acide racémique*, comparé à l'*acide tartrique*, présente un exemple frappant d'isomérie, et il a donné l'occasion à M. Pasteur de faire une observation des plus curieuses et à la fois des plus importantes pour la mécanique moléculaire. L'acide racémique a la même composition que l'acide tartrique. Lorsqu'il est cristallisé, il renferme une molécule d'eau d'hydratation. Il est également biatomique, donne deux séries de sels, des émétiques, et subit, de la part de la chaleur, les mêmes modifications que l'acide tartrique. Il diffère de ce dernier acide par sa moindre

solubilité dans l'eau, par sa forme cristalline et la plus grande solubilité de ses sels, par l'absence de toute action sur le plan de polarisation, et parce que le précipité cristallin, auquel il donne lieu lorsqu'on le verse dans l'eau de chaux, n'est pas redissous par un excès d'acide.

En examinant l'acide tartrique et ses sels, M. Pasteur a trouvé qu'ils sont tous hémiédriques, c'est-à-dire affectés de dissymétrie. En suivant certaines règles dans l'observation, il a établi que l'hémiédrie, qu'il se représente par une facette tétraédrique d'une valeur relativement déterminée, se trouve à la droite de l'observateur. Or, on sait que l'acide tartrique et ses sels font dévier à droite le plan de polarisation [1]. Voilà donc une relation entre le sens de la déviation rotatoire et le sens de l'hémiédrie.

L'acide racémique et les racémates n'ont présenté à M. Pasteur aucun indice d'hémiédrie : or, nous venons de dire que cet acide et ses sels sont sans action sur le plan de polarisation ; mais, en abandonnant une dissolution de racémate double de soude et d'ammoniaque à une évaporation spontanée, le même savant a obtenu simultanément des cristaux hémiédriques à droite, et des cristaux hémiédriques à gauche ; et comme leur action sur la lumière polarisée est égale et inverse, il s'ensuit qu'ils se neutralisent réciproquement lorsqu'on observe la dissolution de leurs masses simultanées. Au surplus, les acides tirés de deux sortes de cristaux ont encore les mêmes pouvoirs rotatoires opposés. L'acide de droite paraît identique avec l'acide tartrique ordinaire ; l'acide de gauche n'en diffère que par son action particulière sur la lumière polarisée.

On voit donc ici un phénomène de dédoublement qui fait supposer que l'acide racémique est formé de l'assemblage de deux acides inégalement dissymétriques. Quand on les dédouble, les pouvoirs rotatoires opposés reparaissent ; quand on les associe, les pouvoirs disparaissent parce qu'ils se neutralisent.

Pour ne pas décider trop à la hâte une question d'identité, M. Pasteur n'a pas voulu faire intervenir le nom d'acide tartrique pour désigner l'un des deux acides, et il a préféré donner à celui qui fait dévier le plan de polarisation à gauche le nom d'*acide lévoracémique*, et à l'autre le nom d'*acide dextroracémique*. La dénomination d'*acide racémique* rappelle donc l'association de deux acides *physiquement* distincts.

[1] Le *tartrate de chaux* dissous dans l'acide chlorhydrique exerce la rotation à gauche.

1108. **Acide racémique artificiel.** — M. Pasteur a fait voir que, si l'on soumet le tartrate de cinchonine à une température longuement soutenue et graduellement croissante jusqu'à 170° et si l'on entretient pendant six à sept heures cette même température, la cinchonine subit d'abord une modification isomérique et devient *cinchonicine*, plus tard elle s'altère, perd de l'eau, se colore et se transforme en *quinoïdine*, tandis que l'acide tartrique passe en grande partie à l'état d'*acide racémique*. En effet, si l'on brise le récipient où l'on aura fait l'expérience, et si l'on traite par de l'eau bouillante la masse résineuse noire que l'on y trouve, on obtiendra une dissolution qui, concentrée par évaporation et mise en contact avec du chlorure de calcium, laissera déposer du racémate de chaux d'où il sera facile d'extraire l'acide racémique.

L'éther tartrique convenablement chauffé fournissant à son tour des quantités notables d'acide racémique, on voit que les bases ne jouent d'autre rôle que celui d'augmenter la stabilité de l'acide.

Nous savons déjà (110) que parmi les produits de l'action prolongée de l'acide chlorhydrique chaud sur l'acide tartrique on trouve de l'*acide racémique*.

M. Carlet, de son côté, a vu qu'en traitant la *dulcine* par l'acide azotique, on obtient, outre l'acide oxalique et l'acide mucique, de l'acide racémique, fait remarquable en ce sens qu'il contraste avec l'autre fait de la production de l'acide tartrique par l'action de l'acide azotique sur la lactine. Cette substance, qui est active donne un acide actif, l'*acide tartrique*, tandis que la dulcine, qui est inactive, produit un acide inactif, l'*acide racémique*.

Comme l'acide racémique se dédouble en deux acides (lévogire et dextrogire), il en résulte que l'acide tartrique droit peut être transformé en acide gauche, et réciproquement.

Lorsque, après avoir séparé le racémate de chaux, on abandonne la liqueur filtrée à elle-même pendant vingt-quatre heures, il se forme une nouvelle cristallisation, mais de laquelle on ne retire que de l'acide tartrique *inactif*, c'est-à-dire un acide qui n'est pas dédoublable en deux acides inversement actifs.

Il y a donc quatre acides tartriques :

1° Acide tartrique lévogire ;
2° Acide tartrique dextrogire ;
3° Acide tartrique inactif dédoublable (ac. racémique) ;
4° Acide tartrique inactif non dédoublable.

Mais il importe d'observer que l'identité chimique entre les deux premiers (lévogire et dextrogire) ne se soutient qu'autant qu'ils agissent sur des substances n'exerçant aucune action sur le plan de polarisation de la lumière polarisée. Dans le cas contraire, les différences entre les deux acides deviennent marquées. Ainsi, les combinaisons de ces deux acides avec l'asparagine, certains alcaloïdes doués de pouvoir rotatoire, etc., etc., ne se ressemblent aucunement entre elles et constituent des espèces distinctes, non-seulement par des oppositions de dissemétrie, mais par l'ensemble de leurs propriétés physiques.

D'ailleurs, certains sels préparés avec l'acide tartrique dextrogire, lorsqu'ils sont soumis à l'action du ferment tartrique, qui paraît être analogue au ferment butyrique, subissent la fermentation tartrique, en engendrant de l'acide acéto-butyrique, tandis que les mêmes sels préparés avec l'acide tartrique lévogire ne fermentent pas. Aussi le racémate d'ammoniaque fermente-t-il, mais en laissant intact son acide tartrique lévogire de constitution. (PASTEUR.)

ACIDE CITRIQUE.

$C^{12}H^{8}O^{14} + 2\,aq = 210$ ou 2625.

1109. **Extraction et propriétés de l'acide citrique.** — Un grand nombre de fruits acides, tels que les *citrons*, les *oranges*, les *tamarins*, les baies vertes des *groseilles à maquereau*, les *groseilles communes*, etc., etc., renferment de l'*acide citrique*. On l'extrait ordinairement des citrons parce qu'ils en sont abondamment pourvus. A cet effet, on abandonne le jus de ces fruits, pendant quelque temps, à une fermentation spontanée qui en sépare une matière mucilagineuse; on filtre le jus ainsi déféqué, on le sature par la chaux et on le porte à l'ébullition : le citrate de chaux insoluble se précipite ; on le jette sur une toile, on le lave à l'eau chaude, ensuite on le décompose par de l'acide sulfurique en léger excès : le sulfate de chaux est séparé par une nouvelle filtration, et la liqueur acide est évaporée avec précaution jusqu'à ce qu'elle commence à se couvrir d'une croûte cristalline; alors on l'abandonne à elle-même pour qu'elle fournisse des cristaux qui seront d'autant plus beaux, que la liqueur contiendra un très-léger excès d'acide sulfurique.

L'*acide citrique* ordinaire cristallise en prismes obliques à quatre pans terminés par des sommets dièdres inclinés sur des

angles aigus. Il est insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool, dans la moitié de son poids d'eau froide et dans beaucoup moins d'eau bouillante. Jeté sur les charbons, il ne dégage pas l'odeur de caramel. Mis en contact avec l'eau de chaux, il ne la trouble que par l'ébullition. Versé en excès sur la potasse, il ne produit pas de dépôt cristallin. Voilà trois caractères négatifs qui le distinguent de l'acide tartrique.

Cristallisé à froid, l'acide citrique, qui est triatomique, a pour formule

$$(\dot{H}O)^3,C^{12}H^5O^{11} + 2\,aq,$$

et il se déshydrate à 100°. Cristallisé à la température de l'eau bouillante, il ne renferme qu'un équivalent d'eau d'hydratation, qu'il perd à une chaleur plus élevée.

L'acide citrique soumis à la distillation se décompose, dégage de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'acétone, de l'eau, et donne naissance à plusieurs acides différents, acides que l'on peut obtenir séparément si la distillation est opérée avec certaines précautions. Ainsi, en arrêtant la distillation lorsque cessent d'apparaître des vapeurs blanches, le résidu est presque exclusivement formé d'un acide qui a les mêmes propriétés que celui qu'on tire de l'*aconitum napellus* ou de certaines espèces de *prêles* et qu'on appelle *acide aconitique* ou *équisétique*.

Lorsque l'on chauffe à 160° l'*acide aconitique*, il dégage de l'acide carbonique et passe à l'état d'*acide itaconique*.

$$\underbrace{C^{12}H^6O^{12}}_{\text{Ac. aconitique.}} = \begin{cases} 2C\quad O^2 = \text{Acide carbonique.} \\ C^{10}H^6O^8 = \text{Acide itaconique.} \end{cases}$$

Soumis à la distillation, l'acide itaconique perd de l'eau, et semble devenir anhydre ; mais réellement il subit une transformation moléculaire et change de nature : ainsi modifié, il porte le nom d'*acide citraconique*.

D'après le mode de génération de ces différents acides, on voit qu'on peut les obtenir simultanément par une distillation peu soignée de l'acide citrique; et de même, l'on peut obtenir les deux acides pyrogénés isomériques, si l'on distille à 200° l'acide aconitique.

En résumé, l'acide citrique, soumis à l'action de la chaleur, peut engendrer trois acides, dont deux sont isomères entre eux :

Acide aconitique ou *citridique*......	$= C^{12}H^{3}O^{9},3HO$
Acide itaconique................	$= C^{10}H^{4}O^{6},2HO$
Acide citraconique ou *citribique*...	

Tous les citrates, moins ceux à base alcaline, sont insolubles dans l'eau, mais ils sont solubles dans un excès d'acide citrique et dans tous les acides minéraux puissants [1].

Les dissolutions aqueuses des citrates alcalins s'altèrent à la longue, et subissent une espèce de combustion lente. D'après M. Personne, le citrate de chaux se transforme, par une véritable

[1] Bien que l'acide citrique soit un acide faible comparativement aux acides minéraux, néanmoins, d'après les expériences de M. Schlœsing, une dissolution d'azotate de plomb mêlée à de l'acide citrique, et abandonnée à elle-même pendant longtemps, se décompose et il se forme une certaine quantité de citrate de plomb.

Désireux de constater le fait, j'ai voulu connaitre les limites de la décomposition : à cet effet, j'ai entrepris les experiences suivantes :

Le 20 décembre 1850, j'ai placé séparément dans quatre bocaux de même capacité :

N° 1	$\overset{\cdot\cdot}{\dddot{Az}}\,\dot{Pb}$	5gr,26	+	acide citrique	2gr	+	eau 60gr	=	3 $\overset{\cdot\cdot}{\dddot{Az}}\,\dot{Pb}$	1 $\overline{Ci}$
N° 2	id.	id.	+	id.	1	+	id. 63	=	3 $\overset{\cdot\cdot}{\dddot{Az}}\,\dot{Pb}$	2 $\overline{Ci}$
N° 3	id.	id.	+	id.	6	+	id. 70	=	3 $\overset{\cdot\cdot}{\dddot{Az}}\,\dot{Pb}$	3 $\overline{Ci}$
N° 4	id.	id.	+	id.	12	+	id. 76	=	3 $\overset{\cdot\cdot}{\dddot{Az}}\,\dot{Pb}$	6 $\overline{Ci}$

Ces bocaux étaient également bouchés avec des bouchons de liége.

Les n°s 1 et 4 ont commencé à cristalliser après 24 heures.

Le n° 3 a commencé à cristalliser le 12 janvier 1851.

Le n° 2 a commencé à donner des rudiments de cristaux laiteux le 15 mars 1851. Ces cristaux étaient microscopiques, avaient l'aspect d'une poussière soyeuse et ne ressemblaient en rien aux cristaux des trois autres flacons. Comme le n° 2 présente une anomalie, on n'en tient pas compte.

Le 22 décembre 1851, on a pesé les cristaux déposés, et dont l'augmentation était suspendue depuis très-longtemps.

On a trouvé :

Pour le n° 1........	Citrate de plomb	1gr,109
Pour le n° 3........	id.	1 ,858
Pour le n° 4........	id.	2 ,470

L'oxyde de plomb de l'azotate étant = 3gr,541, on a constaté que celui des citrates est :

Pour le n° 1........	0gr,742 = $\frac{1}{5}$	environ.
Pour le n° 3........	1 ,214 = $\frac{1}{3}$	
Pour le n° 4........	1 ,654 = $\frac{1}{2}$	

fermentation, en acides, acétique, butyrique, carbonique, et hydrogène, ainsi que le montre l'équation suivante :

$$\underbrace{(C^{12}H^{5}O^{11},3HO)}_{\text{Acide citrique.}} + \underbrace{4HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{3(C^{4}H^{4}O^{4})}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{2(C^{8}H^{8}O^{4})}_{\text{Acide butyrique.}} + \underbrace{20\,CO^{2}}_{\text{Acide carbonique.}} + \underbrace{8H}_{\text{Hydrogène.}}$$

L'acide citrique est employé pour la préparation des limonades[1] et pour la teinture : associé à la magnésie, il constitue un purgatif qui est aujourd'hui très-estimé. On s'en sert pour enlever les taches de rouille et les taches alcalines sur l'écarlate et pour préparer une dissolution de fer avec laquelle les relieurs donnent à la surface de la peau qu'ils emploient une apparence marbrée.

ACIDE ACONITIQUE OU CITRIDIQUE.

$C^{12}H^{6}O^{12} = 174$ ou 2175.

1110. **Préparation et propriétés de l'acide aconitique ou citridique.** — Au lieu d'extraire l'acide aconitique de l'*aconitum napellus*, il est plus commode de le préparer en distillant de l'acide citrique jusqu'à ce qu'il apparaisse des stries huileuses dans le récipient, et en dissolvant le résidu dans cinq fois son poids d'alcool absolu. Après avoir saturé la solution par du gaz chlorhydrique, on y verse beaucoup d'eau, de manière à en séparer l'*éther aconitique* qui s'est formé dans ces circonstances. Si l'on fait agir la potasse caustique sur l'éther aconitique, on obtient l'aconitate de potasse, qu'on transforme facilement en aconitate de plomb. Ce dernier sel, suspendu dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré, mettra en liberté l'acide aconitique, dont la dissolution soumise à l'évaporation le laissera pour résidu.

Cet acide cristallise difficilement sous la forme de croûtes mamelonnées. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Lorsqu'on le chauffe, il brunit à 130°, fond à 140°, et bout à 160° ; mais alors il se décompose complétement en donnant de l'*acide itaconique*.

Lorsqu'il est mis, à l'état de sel de chaux, en fermentation avec du fromage, il passe à l'état d'acide succinique. (DESSAIGNES.)

[1] On prépare la limonade sèche, si utile aux voyageurs, en aromatisant avec quelques gouttes d'essence de citron un mélange formé de 500 grammes de sucre et 16 grammes d'acide citrique. Le suc de citron remplace souvent l'acide citrique. Pour le conserver à bord des bâtiments, on y ajoute 10 % d'eau-de-vie, qui précipite le mucilage et rend le suc incorruptible.

L'acide aconitique jouit d'une propriété que l'on a mise à profit pour découvrir l'acide citrique lorsqu'il est mêlé avec d'autres acides. L'*aconitate de chaux* est plus soluble à froid qu'à chaud, de sorte que sa dissolution aqueuse saturée se trouble quand on la chauffe et s'éclaircit en se refroidissant : or si, après avoir tenu en fusion pendant quelque temps une substance acide connue, et si, après l'avoir saturée avec de la chaux, elle manifeste le phénomène dont nous parlons, il est presque certain que dans la matière essayée il se trouve de l'acide citrique.

La véritable formule de l'acide aconîtique ou citridique est celle d'un *acide triatomique*.

$$(HO)^3,C^{12}H^3O^9$$

Les aconitates solubles donnent, avec les solutions d'acétate de plomb et d'azotate d'argent, des précipités blancs et floconneux qui ne deviennent cristallins ni par un séjour prolongé dans la liqueur, ni par l'ébullition : ce caractère distingue les aconitates des *fumérates* et des *maléates* dont les précipités, produits avec les sels d'argent et de plomb, sont cristallins.

ACIDE ITACONIQUE.

$C^{10}H^6O^8 = 130$ ou 1625.

1111. **Préparation et propriétés de l'acide itaconique.** — Quand on chauffe avec une lampe à esprit-de-vin rien que le fond d'une cornue contenant de l'acide citrique, et cela jusqu'à ce qu'il apparaisse des vapeurs jaunâtres, il distille une matière huileuse qui cristallise en se refroidissant, et qui est, en grande partie, de l'*acide itaconique* impur.

Pour purifier cet acide, on en exprime les cristaux entre des feuilles de papier Joseph, sur une plaque chauffée à 100°, et ensuite on les presse entre de nouveau papier Joseph imbibé d'alcool absolu ; enfin, on les dissout dans six fois leur poids d'eau, et l'on évapore doucement à cristallisation. Si l'on met à part le produit de la première cristallisation, ce qui cristallisera à la suite de nouvelles opérations sera de l'acide itaconique très-pur. (Crasso. Baup.)

L'acide itaconique est sans odeur et a une saveur très-aigre ; sa forme ordinaire est celle d'un octaèdre rhomboïdal et sa forme primitive est celle d'un prisme droit rhomboïdal. A 10°, il est soluble dans 17 parties d'eau et à 20° dans 12 seulement. Il est

très-soluble dans l'alcool, et moins dans l'éther. Chauffé jusqu'à ébullition, il produit de l'acide *citraconique anhydre.* Il précipite l'acétate et le sous-acétate de plomb, et communique aux sels à base de peroxyde de fer une teinte rougeâtre.

L'acide itaconique est biatomique.

$$(HO)^2,C^{10}H^4O^6.$$

ACIDE CITRACONIQUE (ACIDE PYROCITRIQUE OU CITRIBIQUE).

$C^{10}H^6O^8 = 130$ ou 1625.

1112. **Préparation et propriétés de l'acide citraconique.** — Pour préparer l'acide citraconique, on chauffe dans une cornue le produit huileux qu'on obtient dans la distillation sèche de l'acide citrique, et qui est en grande partie formé d'acide citraconique anhydre. Il passe ainsi dans le récipient deux liquides, l'un desquels est de l'eau, l'autre de l'acide citraconique anhydre, qui attire promptement l'humidité, s'hydrate et finit par cristalliser. On le purifie, en exprimant ces cristaux entre des doubles de papier Joseph et en les desséchant à une température qui ne doit pas dépasser celle de 50°.

L'acide citraconique cristallise en prismes à quatre pans, terminés par une face unique et tronqués sur les arêtes. Il se dissout dans 8 parties d'eau à 10° et très-facilement dans l'alcool et l'éther. Il fond à 80° et, si on le distille, il dégage de l'eau en passant à l'état d'anhydride.

Si on le fait bouillir avec de l'acide azotique dilué, il se décompose, en donnant naissance à de l'acide oxalique, à une substance azotée non encore étudiée et à un acide isomère, l'*acide mésaconique* ou *citracartique* ($C^{10}H^6O^8$), cristallisable en fines aiguilles.

L'acide citraconique est biatomique comme son isomère l'acide itaconique.

ACIDE OXALIQUE.

$2(C^2HO^4 + 2\ aq) = 126$ ou 1575.

Nous avons déjà eu l'occasion de remarquer que bien souvent, lorsqu'on exagère une action oxydante sur une matière organique, on obtient de l'*acide oxalique.* Les sources de cet acide doivent donc être nombreuses. Néanmoins, pour le préparer, on se sert presque toujours d'amidon ou de sucre ordinaire, parce que

l'on a observé que les matières organiques neutres, dans lesquelles l'oxygène et l'hydrogène se trouvent dans les proportions nécessaires pour former de l'eau, en fournissent davantage.

1113. Préparation et propriétés de l'acide oxalique. — Si l'on traite 1 partie d'amidon par 8 parties d'acide azotique ($d = 1,12$), étendu de 10 parties d'eau, on obtient, après une ébullition prolongée, une liqueur qui, étant concentrée par l'évaporation, produit de beaux cristaux d'acide oxalique, qu'on purifie par des cristallisations réitérées.

Dans la Forêt-Noire, l'acide oxalique est extrait de certains *rumex*, et en Suisse il est tiré du *rumex acetosa* (grande oseille). On clarifie le suc de ces plantes en y délayant de l'argile, en le décantant et en l'évaporant jusqu'à cristallisation. On obtient ainsi un mélange de bioxalate et de quadroxalate de potasse, que le commerce désigne sous le nom générique de *sel d'oseille*. La dissolution de ces deux sels, traitée par l'acétate d'oxyde de plomb, donne un dépôt d'oxalate de cette base : en décomposant ce dernier produit par une quantité convenable d'acide sulfurique, on aura du sulfate de plomb et de l'acide oxalique en dissolution.

En Angleterre on prépare l'acide oxalique par un procédé bien plus économique que les précédents. On fait chauffer, dans des vases en tôle, du bois réduit en poudre, avec une dissolution de soude. Vers 280° le bois se décompose, et il se forme de l'oxalate de soude; en traitant ensuite ce sel par un acide, on obtient l'acide oxalique. Ce procédé permet de vendre cet acide à moitié prix qu'en France : aussi l'industrie française s'approvisionne-t-elle en Angleterre.

L'acide oxalique cristallise en prismes quadrilatères obliques, terminés par des surfaces unies ou par des sommets dièdres. Il est soluble dans l'alcool, dans 8 parties d'eau froide et dans son propre poids d'eau bouillante.

Chauffé à 100°, l'acide oxalique perd 28 p. 0/0 d'eau et se déshydrate vers 180°, il se sublime en partie, et en partie il se décompose : parmi les produits de sa décomposition, on trouve de l'acide carbonique, de l'acide formique et de l'oxyde de carbone.

Lorsque l'acide oxalique est soumis à certaines actions particulières, il se dédouble en volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. Tel est le résultat très-net que l'on ob-

tient, par exemple, quand on le fait bouillir avec de l'acide sulfurique.

$$\underbrace{2\,(C^2H\,O^4)}_{\text{Acide oxalique.}} = \begin{cases} 2\,HO = \text{Eau.} \\ 2\,CO = \text{Oxyde de carbone.} \\ 2\,CO^2 = \text{Acide carbonique.} \end{cases}$$

Chauffé avec de la glycérine, sans dépasser 100°, il se décompose en acide formique et en acide carbonique (869, *b*).

Soumis à des actions oxydantes, il se transforme en acide carbonique. Si l'on verse une dissolution bouillante d'acide oxalique sur du bioxyde de manganèse, il se manifeste un fort dégagement d'acide carbonique, et en même temps il se forme de l'oxalate de protoxyde de manganèse.

Mis en contact avec du chlorure d'or, il le réduit et il détermine la précipitation du métal.

Lorsqu'on chauffe de l'acide oxalique avec de l'azotate de potasse ou de soude, la masse fond bientôt, et dès qu'elle atteint 55 à 60°, elle dégage des vapeurs nitreuses et de l'acide carbonique. Si l'on continue à chauffer avec ménagement, il reste de l'oxalate de potasse : enfin, si l'on chauffe davantage, ce dernier sel se décompose, et il ne reste plus que du carbonate de potasse. (LAURENCE SMITH.)

L'acide oxalique soumis à l'action réductrice de l'hydrogène naissant passe à l'état d'acide glycolique, comme cet acide passe de nouveau à l'état d'acide oxalique sous l'influence d'agents oxydants. (SCHULZE.)

Voici les caractères qui garantissent la pureté de l'acide oxalique. Il ne doit pas attaquer le papier qui l'enveloppe; ce qui prouve qu'il ne contient pas d'acide azotique. Exposé à l'air, il ne doit pas devenir humide : le précipité qu'il forme dans l'eau de baryte doit se dissoudre entièrement dans l'acide azotique ; signe certain qu'il ne contient pas d'acide sulfurique : sa dissolution ne doit pas être colorée par l'hydrogène sulfuré ; indice qu'il ne contient pas de plomb : enfin, par la chaleur, il doit se volatiliser entièrement sans laisser de résidu.

En parlant du glycol (950 *ter*), nous avons tâché de montrer la biatomicité de l'acide oxalique ; aussi ne reviendrons-nous pas sur ce sujet.

Ainsi que l'acide citrique, l'acide oxalique est employé en teinture comme *rongeant*. On s'en sert aussi pour récurer les ustensiles en cuivre, et pour effacer sur le linge les taches de

rouille et d'encre. Ces dernières applications reposent sur la faculté qu'a l'acide oxalique de former des sels solubles avec les oxydes de cuivre et de fer. Les médecins l'administrent sous forme de limonade. Il est vénéneux à la dose de 15 à 20 grammes.

PRINCIPAUX OXALATES.

Les oxalates les plus importants sont les *oxalates à base de potasse* et *à base d'ammoniaque.*

1114. **Oxalates de potasse.** — Nous avons déjà dit que l'on appelle vulgairement *sel d'oseille* un mélange de bioxalate et de quadroxalate de potasse. Il existe aussi un oxalate neutre de cette même base, de sorte que les quantités d'acide oxalique qui peuvent se combiner avec un équivalent de potasse, sont représentées par les nombres 1, 2, 4. On prépare ces oxalates par des procédés directs, ou bien encore en calcinant la moitié d'un poids donné d'un oxalate acide, et en ajoutant le produit de la calcination à l'autre moitié. Il est évident qu'en opérant ainsi on pourra, avec du quadroxalate, préparer le bioxalate, et avec celui-ci préparer l'oxalate neutre.

Voici les formules de ces trois espèces d'oxalates :

$$2(KO, C^2O^3 + aq) = \text{Oxalate neutre de potasse.}$$
$$HO, KO,(C^2O^3)^2 + 2\,aq = \text{Bioxalate de potasse.}$$
$$(HO)^3, KO,(C^2O^3)^4 + 4\,aq = \text{Quadroxalate de potasse.}$$

Comme le bioxalate est le seul de ces trois sels qui soit employé, nous allons en décrire les caractères et indiquer les moyens d'en reconnaître la pureté.

Le *bioxalate de potasse* cristallise en prismes rhomboïdaux obliques diaphanes; il a une saveur très-acide et une forte action sur le tournesol : il est soluble dans 40 parties d'eau froide, dans 6 parties d'eau chaude, et insoluble dans l'alcool.

Les principales impuretés que ce sel peut contenir, sont la crème de tartre, le bisulfate et le quadroxalate de potasse. On y reconnaîtra l'absence de la crème de tartre, en le chauffant jusqu'au point de fusion : il ne doit pas répandre d'odeur empyreumatique, et doit laisser un résidu gris, et non un noir. Le bisulfate de potasse se découvre par les réactifs qui servent à reconnaître l'acide sulfurique. On y constate la présence du quadroxalate, si le résidu de la calcination d'une partie du sel, ajouté à une par-

tie égale du même sel, n'en fait pas disparaître complétement l'acidité.

Le bioxalate de potasse est employé en teinture comme *rongeant*, et on s'en sert, dans les ménages, pour décaper la surface des métaux rouillés et pour enlever les taches de rouille.

1115. **Oxalates ammoniacaux.** — On connaît autant d'oxalates d'ammoniaque que d'oxalates de potasse : les plus intéressants sont l'oxalate neutre et l'oxalate acide.

L'*oxalate neutre d'ammoniaque* a pour formule

$$2(AzH^3,HO,C^2O^3 + aq)$$

On le prépare en saturant l'acide oxalique par un léger excès d'ammoniaque et en faisant évaporer la dissolution. Il cristallise en longs prismes à sommets dièdres, incolores, inodores, et d'une saveur piquante; il sert aux chimistes pour doser la chaux. Lorsqu'on le distille, il se décompose et donne différents produits parmi lesquels on remarque l'*oxamide* ($C^2H^2AzO^2$) et le *cyanogène* (C^2Az).

Le *bioxalate d'ammoniaque* n'a aucune importance pratique; mais au point de vue scientifique il mérite d'être mentionné à cause de la manière dont il se comporte sous l'influence de la chaleur. On prépare ce sel en ajoutant à de l'oxalate neutre autant d'acide qu'il en contient déjà. Il cristallise en prismes incolores, dont la formule est $(AzH^3HO,HO),C^2O^3)^2 + aq$.

Lorsqu'on distille à 230° le bioxalate d'ammoniaque, ce sel perd d'abord son eau d'hydratation, dégage ensuite de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque. Si la distillation n'a pas été poussée trop loin, on obtient un résidu composé en grande partie d'oxamide et d'*acide oxamique* ($C^4H^2AzO^5,HO$).

Les oxalates métalliques proprement dits laissent, par suite d'une calcination convenable, des oxydes à un grand état de division, et dont nous avons déjà donné une idée en parlant du sesquioxyde de fer (522).

RÉSUMÉ.

1100. On tire l'*acide tartrique* ($C^8H^6O^{12}$) de la crème de tartre ou bitartrate de potasse. Cet acide est biatomique et cristallise en prismes obliques à base rhombe : sa densité est de 1,75. Celui du commerce est *dextrogire*; mais on peut en préparer de *lévogire* et d'*inactif*. Il est sans action sur le chlorure de calcium et l'azotate de chaux ; laissé en contact

avec l'eau de chaux, il donne un précipité cristallin de tartrate de chaux qu'un excès d'acide redissout.

Chauffé, il s'altère et, entre 170 et 300°, il peut engendrer six acides différents.

1101. Le *bitartrate de potasse* ($KO,HO,C^8H^4O^{10}$) ou *crème de tartre* se dépose spontanément pendant la vinification du *jus de raisin*. Il est en prismes obliques à base rhombe; il se dissout dans 240 parties d'eau à 10°, et dans 15 parties d'eau bouillante; par la calcination il laisse un résidu de carbonate de potasse mêlé de charbon (*flux noir*); calciné avec du nitre, il laisse du carbonate de potasse sans charbon (*flux blanc*).

1102. Si dans le bitartrate de potasse on remplace la molécule d'eau par l'oxyde d'antimoine, on a l'*émétique* ou *tartrate de potasse et d'antimoine* ($KO,SbO^3,C^8H^4O^{10}+2aq$). On prépare ce composé en faisant bouillir parties égales d'oxyde d'antimoine et de crème de tartre dans cinq à six parties d'eau. L'émétique se dépose par le refroidissement. L'émétique se déshydrate à 100°, et à 228° il perd encore deux molécules d'eau, dont l'hydrogène est emprunté à la molécule tartrique. L'émétique, en changeant sa potasse pour une base équivalente, devient l'émétique de cette base.

1103. La *crème de tartre soluble* ($KO,BoO^3,C^8H^4O^{10}$) est de l'émétique dont l'oxyde d'antimoine (SbO^3) est remplacé par de l'acide borique (BoO^3). On le prépare en faisant bouillir ensemble de la crème de tartre et de l'acide borique. A 285° ce composé perd les éléments de deux molécules d'eau, dont l'hydrogène appartient au groupement tartrique, qui néanmoins ne se détruit pas.

1104. L'*anhydride tartrique* ($C^8H^4O^{10}$) est tantôt insoluble, tantôt soluble. Il se trouve dans le premier état lorsque, pour le préparer, on a chauffé lentement, et pendant quelques minutes seulement, l'acide tartrique. On l'a à l'état soluble quand on chauffe brusquement l'acide tartrique, de manière que sa masse devienne spongieuse et jaunâtre : sous cette modification il porte le nom d'*acide tartrélique*, dont les sels ont la formule des bitartrates, moins deux équivalents d'eau. L'anhydride tartrique, quelle que soit sa variété, devient, sous l'influence de l'eau, acide tartrique normal.

1105. On trouve, parmi les produits de la distillation de l'acide tartrique opérée à une température non supérieure à 220°, une forte proportion d'*acide pyruvique* ($C^6H^4O^6$), corps incristallisable, d'une consistance sirupeuse et facilement décomposable par la chaleur. Les pyruvates cristallisent facilement quand ils ont été préparés à froid. Leurs dissolutions rougissent fortement lorsqu'on y introduit un sel de protoxyde de fer.

1106. L'*acide pyrotartrique* ($C^{10}H^8O^8$) prend naissance pendant la distillation lente d'un mélange d'acide tartrique et de pierre ponce. Cet acide est en prismes obliques solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 10° et pouvant bouillir à 190. Leur dissolution ne trouble point l'eau de chaux. Cet acide est biatomique.

1107. L'*acide racémique* ($C^8H^6O^{12}+aq$), une fois déshydraté, est isomère avec l'acide tartrique, et jouit des mêmes propriétés chimiques

fondamentales. Il en diffère néanmoins par sa plus grande solubilité, par son inaction sur le plan de polarisation de la lumière polarisée, par la solubilité du racémate de chaux dans un excès d'acide, et par l'absence de tout indice d'hémiédrie dans les cristaux de l'acide autant que dans ceux des sels, contrairement à l'acide tartrique et aux tartrates qui sont tous hémiédriques.

Le racémate de soude et d'ammoniaque, obtenu dans certaines conditions, se compose de cristaux hémiédriques, dont les dissolutions sont dextrogires ou lévogires, selon les sens de l'hémiédrie des cristaux. L'acide que l'on en tire est à son tour hémiédrique, et tantôt dextrogire, tantôt lévogire. Le premier est l'acide tartrique normal, le second est un acide tartrique identique avec le premier, mais lévogire. En les réunissant en proportions égales, on obtient l'*acide racémique*.

1108. En chauffant pendant longtemps, jusqu'à 170°, des *tartrates d'alcaloïdes*, on peut en extraire de l'acide racémique et de l'acide tartrique non dédoublable, quoique sans action sur la lumière polarisée. Les deux acides actifs qui proviennent du dédoublement de l'acide racémique, ne sont identiques entre eux qu'autant qu'ils agissent sur des substances sans action sur la lumière polarisée.

1109. L'*acide citrique* ($C^{12}H^8O^{14}+2aq$) est extrait du jus des citrons. Il cristallise en prismes obliques à quatre pans insolubles dans l'éther, et dont la dissolution aqueuse ne trouble l'eau de chaux que par l'ébullition.

L'acide citrique, soumis à la distillation, donne naissance à de l'acide *aconitique* et à deux acides isomères, les *acides itaconique* et *citraconique.*

1110. En distillant l'acide citrique jusqu'à ce qu'il apparaisse des stries huileuses dans le récipient, on a un résidu formé en partie d'*acide aconitique* ($C^{12}H^6O^{12}$) ou *citridique*, identique avec l'acide que renferme l'*aconitum napellus.*

Cet acide cristallise en croûtes mamelonnées, brunit à 130°, fond à 140°, et bout à 160° en se transformant en *acide itaconique.* Il est triatomique et donne trois séries de sels.

1111. L'*acide itaconique* ($C^{10}H^6O^8$) cristallise en octaèdres rhomboïdaux. Chauffé à l'ébullition, il produit de l'*acide citraconique anhydre.* Il est biatomique.

1112. L'*acide citraconique*, ou *acide pyrocitrique*, ou *acide citribique*, ($C^{10}H^6O^8$) est isomère avec l'*acide itaconique*. Il cristallise en prismes à quatre pans terminés par une face unique. Il fond à 80° et, en distillant, il passe à l'état d'anhydride. Bouilli avec de l'acide azotique dilué, il s'oxyde et donne, entre autres produits, de l'acide *mésaconique* ou *citracartique* ($C^{10}H^6O^8$). L'acide citraconique est biatomique.

1113. On prépare l'acide oxalique $2C^2HO^4 + 2$ aq) en traitant l'amidon par de l'acide azotique, ou bien on l'extrait du jus de la *grande oseille* où il se trouve à l'état d'oxalate de potasse.

L'acide oxalique cristallise en prismes quadrilatères obliques. Chauffé vers 180°, il se décompose ; chauffé avec de l'acide sulfurique, il se dédouble en volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Chauffé à 100° avec de la glycérine, il donne de l'acide carbonique et

de l'acide formique. L'acide oxalique étant biatomique, sa formule ordinaire (C^2HO^4) doit être doublée.

1114. Le plus important des trois *oxalates de potasse* connus, le *bioxalate* [$HO,KO,(C^2O^3)^2+2aq$], cristallise en prismes rhomboïdaux obliques diaphanes. Ses principales impuretés sont la crème de tartre, le bisulfate et le quadroxalate de potasse.

1115. L'*oxalate neutre d'ammoniaque* $2(AzH^3,HO,C^2O^3 + aq)$ cristallise en longs prismes à sommets dièdres. Chauffé dans une cornue, il produit de l'*oxamide* ($C^2H^2AzO^2$) et du *cyanogène* (C^2Az). Il sert principalement au dosage de la chaux.

Le *bioxalate d'ammoniaque* [$(AzH^3,HO),HO,(C^2O^3)^2 + aq$] cristallise en prismes, et lorsqu'on le distille à 230°, il se décompose en produisant de l'oxamide et de l'*acide oxamique* ($C^4H^2AzO^5,HO$).

LXXIIIe LEÇON

ALCALOÏDES NATURELS.

SOMMAIRE. — 1115 *bis*. Généralités sur les ALCALOÏDES. — 1116. Préparation de la *quinine*. — 1117. Propriétés chimiques de la quinine. — 1118. Propriétés du *sulfate de quinine*. — 1119. Fraude dont est l'objet le sulfate de quinine. — 1120. Préparation et caractères de la *cinchonine*. — 1121. Préparation et propriétés de la *morphine*. — 1122. Préparation et propriétés de la *codéine*. — 1123. Préparation simultanée de la *strychnine* et de la *brucine*. Propriétés de la strychnine. — 1124. Caractères et propriétés de la *brucine*. — 1125. Préparation de la *nicotine*. — 1126. Propriétés de la nicotine. FABRICATION DU TABAC. — 1127. Préparation préliminaire des feuilles. *Mouillade* et *écôtage*. — 1128. Préparation du *tabac à priser*. — 1129. Préparation du *tabac à fumer*. — RÉSUMÉ.

1115 *bis*. **Généralités sur les alcaloïdes.** — En 1803, M. Derosne signala dans l'*opium* une substance cristalline à laquelle il reconnut un caractère alcalin. Quatorze ans plus tard, M. Sertuerner montra que cette substance est une base, en ce sens qu'elle sature les acides. Depuis cette époque, on a retiré des plantes une multitude d'autres matières semblables que l'on a désignées sous le nom générique d'*alcaloïdes*. Ces substances sont toutes azotées et représentent le plus souvent le principe actif de la plante d'où elles proviennent; elles sont presque toutes fixes et solides; celles qui sont volatiles ne contiennent pas d'oygène et sont liquides.

Tous les *alcaloïdes* ont une grande *ressemblance chimique* avec l'ammoniaque; ils se combinent directement avec les acides sans qu'il y ait élimination d'eau. Les sels alcaloïdiques obéis-

sent aux mêmes lois que les sels ammoniacaux et leurs bases ne peuvent être réellement considérées comme telles que lorsqu'elles sont associées aux éléments de l'eau ; ils sont décomposés par le chlorure de platine et donnent lieu à un précipité formé par un double chlorure, comparable en tout point à celui auquel donne naissance un sel ammoniacal ordinaire ; enfin, les dissolutions alcaloïdiques sont décomposées et donnent un précipité abondant par le réactif de Schulze ou par celui de Vry, réactifs qui décomposent également les dissolutions ammoniacales.

Le réactif de Schulze est de l'acide phosphorique dans lequel on a versé goutte à goutte du perchlorure d'antimoine.

Le réactif de Vry est une dissolution d'acide phosphomolybdique obtenu en faisant agir successivement l'acide azotique et l'acide chlorhydrique sur le résidu de la calcination du phosphomolybdate d'ammoniaque de Svanberg et Struve (197).

Ces quatre caractères suffisent, pour le moment, à rapprocher l'ammoniaque des alcaloïdes ; plus tard, nous trouverons d'autres faits qui justifieront encore ce rapprochement.

Depuis quelques années, on est parvenu à produire artificiellement des corps doués de toutes les propriétés fondamentales des alcaloïdes ; c'est même à l'étude de ces produits artificiels qu'on doit quelque notion sur la nature des substances organiques douées de propriétés basiques.

Pour plus de clarté, nous parlerons d'abord des alcaloïdes naturels les plus utiles ; nous passerons ensuite aux alcaloïdes artificiels, et nous finirons par faire connaître les hypothèses que l'on a émises sur leur constitution.

Les alcaloïdes naturels[1] se trouvent toujours, dans l'économie

[1] Voici la liste des principaux alcaloïdes naturels .

NOMS.	COMPOSITION.	SOURCE.
Quinine................	$C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4}$	Quinquina jaune.
Cinchonine............	$C^{40}H^{24}Az^{2}O^{2}$............	Quinquina gris.
Morphine	$C^{34}H^{19}Az\,O^{6} + 2\,aq$....	Opium.
Codeine...............	$C^{36}H^{21}Az\,O^{6}$..........	Id.
Narcotine	$C^{46}H^{25}Az\,O^{14}$...........	Id.
Strychnine	$C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$............	Noix vomique.
Brucine...............	$C^{16}H^{26}Az\,O^{8} + 8\,aq$....	Id.
Caféine ou theine.....	$C^{16}H^{10}Az^{4}O^{4} + 2\,aq$....	Thé et café.
Théobromine	$C^{14}H^{8}\,Az^{4}O^{4}$	Fèves de cacao.
Pipérine...............	$C^{34}H^{19}Az\,O^{6}$	Poivre.
Nicotine	$C^{20}H^{14}Az^{2}$..............	Tabac.
Conine ou conicine.....	$C^{16}H^{16}Az$	Ciguë.

végétale, à l'état de sels; ils sont pour la plupart insolubles dans l'eau, et plusieurs même sont volatils. Le procédé de leur préparation doit donc ressembler à celui que l'on emploie ordinairement pour séparer une base d'un sel quelconque. Ceux qui sont insolubles sont amenés à l'état de chlorure ou de sulfate, puis ils sont mis en liberté par un alcali; on isole ceux qui sont volatils, en distillant le liquide, qui les renferme, après l'avoir mêlé avec de la potasse ou de la chaux. Leur solubilité dans l'alcool donne le moyen de les purifier.

Nous allons trouver une application de ces règles générales dans la préparation de la *quinine*.

ALCALOÏDES DES QUINQUINAS.

On trouve dans le commerce trois espèces principales de quinquinas : le jaune, le gris, le rouge. Tous contiennent plusieurs alcaloïdes, dont les principaux sont la *quinine* et la *cinchonine*. Le quinquina jaune est le plus riche en quinine; le gris, en cinchonine, et le rouge contient les deux bases en proportions égales.

QUININE.

$C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4} = 324$ ou 4050.

1116. **Préparation de la quinine.** — Pour extraire la quinine, que Pelletier et Caventou isolèrent à l'état pur en 1820, on réduit en poudre l'écorce de quinquina jaune, on la fait bouillir avec 8 fois son poids d'eau aiguisée avec de l'acide chlorhydrique, et on renouvelle les décoctions jusqu'à ce que l'écorce soit complétement épuisée; on verse dans les liqueurs réunies du lait de chaux jusqu'à ce qu'il se manifeste une légère réaction alcaline : il se forme un dépôt qu'on dessèche, après l'avoir exprimé sous une presse, et que l'on traite ensuite par l'alcool bouillant; on distille les trois quarts de l'alcool, et on ajoute de l'acide sulfurique au résidu jusqu'à réaction légèrement acide; on décolore la liqueur par le noir animal, et on la fait cristalliser; on obtient ainsi le sulfate de quinine, qui, décomposé par l'ammoniaque, abandonne la quinine sous forme d'une poudre blanche amorphe contenant 14,28 0/0 ou 6 molécules d'eau d'hydratation. (LIEBIG.)

1117. **Propriétés chimiques de la quinine.** — La quinine a une saveur très-amère; elle se dissout dans 400 parties d'eau froide et dans 250 parties d'eau bouillante; elle est beaucoup

plus soluble dans l'alcool et l'éther; sa dissolution alcoolique est lévogire, propriété qui s'affaiblit à mesure que la température s'élève. La quinine hydratée fond à 120° et devient anhydre. Chauffée avec précaution au-dessus de son point de fusion, elle se volatilise en petite quantité sans se décomposer.

Si l'on expose à l'air de la quinine récemment précipitée et bien lavée, et qu'on l'humecte de temps à autre, elle se transforme en un hydrate à 2 équivalents d'eau, qui a l'aspect cristallin, et qui peut être recristallisé dans l'alcool. (Van Heyningen.)

La quinine, saturée par un acide étendu d'eau et traitée successivement par de la dissolution récente de chlore et par quelques gouttes d'ammoniaque, verdit; si l'ammoniaque est en excès, la couleur verte vire au violet et finalement au rouge.

Suivant M. Vogel, on obtient une réaction caractéristique, en introduisant dans une liqueur qui contiendrait de la quinine et à laquelle on aurait ajouté un peu de chlore, une dissolution saturée de prussiate jaune de potasse étendue de son volume d'eau et associée à $\frac{1}{10}$ de solution saturée de carbonate d'ammoniaque; il se manifeste presque immédiatement une belle couleur rouge qu'un excès de réactif ne fait pas disparaître.

Lorsqu'on chauffe la quinine avec une lessive très-concentrée de potasse, il se dégage de l'hydrogène, et il distille de la *quinoléine* ($C^{36}H^{14}Az^{2}$), base alcaloïdique identique avec celle qu'on retire de l'huile du goudron de la houille et qui a pris dans ces derniers temps une certaine importance à cause des couleurs pourpre, bleue, violette ou vert émeraude qu'on peut en tirer, en la soumettant à l'action successive de l'iodure d'amyle et des alcalis. La quinine subit la même transformation, si on la renferme avec de l'eau dans un tube de verre et qu'on expose le tube à 250°. Dans ce cas, on voit que l'eau joue le rôle d'une base puissante. Soumise à l'action du chlore, la quinine s'assimile de cet élément et abandonne une quantité équivalente d'hydrogène sans perdre sa nature alcaloïdique.

Quand on mélange de l'iodure d'éthyle ou de méthyle avec une dissolution alcoolique ou éthérée de quinine, il se forme, au bout de peu de temps, des cristaux qui, dissous dans l'eau bouillante, deviennent incolores. Ces cristaux sont de l'iodure de *méthyle* ou d'*éthyle-quinine* ($C^{42}H^{27}Az^{2}O^{4},I$ ou $C^{44}H^{29}Az^{2}O^{4},I$), qui, décomposé par l'oxyde d'argent humide, devient une véritable base. On comprendra mieux cette réaction lorsqu'on en sera à étudier la constitution des alcaloïdes.

SULFATE NEUTRE DE QUININE.

$C^{40}H^{24}Az^2O^4,HO,SO^3 + 7\,aq. = 436$ ou 5450.

1118. **Propriétés du sulfate de quinine.** — En se combinant avec les acides, la quinine forme des sels cristallisables dont le plus important est le sulfate, qu'on emploie pour combattre les maladies périodiques. Nous avons déjà dit de quelle manière on prépare ce sel ; nous ajouterons qu'il faut prendre garde de ne pas ajouter un excès d'acide sulfurique, car il se formerait un sulfate acide dont l'action thérapeutique est moindre que celle du sulfate neutre.

Le *sulfate de quinine* ordinaire, improprement appelé sulfate basique, a la forme d'aiguilles blanches, soyeuses et flexibles, ou bien de lamelles déliées et très-légères ; il a une saveur très-amère ; il exige, pour se dissoudre, 740 parties d'eau à 13°, et 30 parties seulement d'eau bouillante ; si l'eau était acidulée par de l'acide sulfurique, sa solubilité deviendrait beaucoup plus grande ; à la température ordinaire, il exige 60 parties d'alcool à 0,85 de densité. Les dissolutions de sulfate de quinine exercent leur pouvoir rotatoire dans le même sens que l'alcaloïde libre, c'est-à-dire à gauche.

Le sulfate de quinine cristallisé et neutre s'effleurit facilement à l'air, en perdant 11,75 p. 100 ou 6 molécules d'eau, la dernière molécule, il la perd à 120°. Depuis longtemps, Calloud avait dit que ce sel chauffé à 100° devenait lumineux ; mais, suivant M. Landerer, la phosphorescence du sulfate de quinine se manifeste à 75°. Pour que l'expérience réussisse, on doit étendre dans une capsule en carton, posée sur une plaque métallique, une trentaine de grammes de sulfate de quinine et chauffer avec une lampe à alcool jusqu'à 75°. Si ensuite on laisse refroidir, on verra apparaître une lumière phosphorescente très-belle qui deviendra encore plus vive par l'agitation.

Le sulfate de quinine fond facilement et répand une lueur phosphorescente lorsque, après l'avoir fondu, on le frotte dans l'obscurité ; sa dissolution aqueuse n'est pas précipitée par le bicarbonate de soude, ou du moins le précipité qui s'y forme tout d'abord se redissout aussitôt ; elle est rendue trouble par les acides, oxalique, tartrique, gallique, pourvu que l'on agite le mélange pendant quelque temps ; cette réaction est due à la faible solubilité de l'oxalate, du gallate et du tartrate de quinine.

1119. Fraudes dont est l'objet le sulfate de quinine. — On fraude souvent le sulfate de quinine avec du sulfate de chaux, de la salicine, du sucre, des acides gras, de l'amidon. En brûlant sur une lame de platine un peu de sel fraudé, on reconnaîtra, s'il laisse un résidu, qu'il a été mêlé à des substances fixes. Pour y découvrir la salicine, on dissout le sulfate dans 6 fois son poids d'acide sulfurique concentré et l'on ajoute à la dissolution 12 parties d'eau, qui déterminent la précipitation de la salicine. Lorsque le sulfate de quinine, jeté sur les charbons ardents, répand une odeur de caramel, c'est une preuve qu'il est fraudé avec du sucre. Lorsqu'il n'est pas entièrement soluble dans l'eau acidulée, on saura, à l'inspection du résidu, s'il a été mêlé avec des acides gras ou de l'amidon.

Sans qu'il y ait fraude, on trouve parfois dans ce sel précieux quelques centièmes de sulfate d'autres alcaloïdes propres aux quinquinas, mais qui n'ont pas les propriétés fébrifuges de la quinine. Nous dirons dans un instant comment on peut en constater la présence.

La fabrication du sulfate de quinine est devenue pour la France une industrie assez importante; elle en expédie jusqu'en Amérique, d'où elle tire pourtant l'écorce de quinquina.

CINCHONINE.

$C^{40}H^{24}Az^{2}O^{2} = 308$ ou 3850.

1120. Préparation et caractères de la cinchonine. — Dans les eaux mères du sulfate de quinine, on trouve le *sulfate de cinchonine*. On pourrait donc préparer ces deux alcaloïdes tout à la fois ; mais lorsqu'on veut des quantités assez fortes de cinchonine, on traite le quinquina gris au lieu du quinquina jaune. Cependant, comme la première de ces deux espèces renferme un peu de quinine, on obtiendrait toujours un mélange des deux alcaloïdes si l'on n'avait dans l'éther, qui dissout facilement la quinine et à peine des traces de cinchonine, un moyen facile de séparation.

La *cinchonine* cristallise en prismes quadrilatères qui réfractent fortement la lumière; elle est d'abord insipide, attendu que sa saveur amère est lente à se manifester; elle est peu soluble dans l'eau bouillante, se volatilise par la chaleur sans se décomposer, cristallise facilement dans l'alcool, et ses dissolutions sont dextrogires. Ces caractères suffisent pour la distinguer de la quinine ;

d'ailleurs, son action spéciale sur la lumière polarisée pourrait servir non-seulement pour y reconnaître la présence de ce dernier alcaloïde, mais encore pour en déterminer la quantité.

La composition de la cinchonine ne diffère de celle de la quinine anhydre que par deux molécules d'oxygène de moins; distillée avec de la potasse, elle donne naissance à une multitude d'alcaloïdes, et entre autres à de la *quinoléine*. M. Greville Williams, en distillant avec de la potasse une grande quantité de cinchonine, a obtenu de la quinoléine brute de laquelle il est parvenu à tirer, par des distillations fractionnées, plusieurs alcaloïdes différents dont les points d'ébullition sont compris entre 160 et 271° :

1° La *lutidine*.....	= $C^{14}H^{9}Az$	qui bout	entre	160 et 165°.
2° La *collidine*...	= $C^{16}H^{11}Az$	—	—	177 et 182°.
3° La *quinoléine*...	= $C^{36}H^{14}Az^{2}$	—	—	210 et 215°.
4° La *lépidine*....	= $C^{20}H^{9}Az$	—	à	260°.

plus une faible quantité de *pyridine* ($C^{10}H^{5}Az$), et de la *piccoline* ($C^{12}H^{7}Az$), en outre d'une proportion assez notable de *pyrrole* de M. Runge : salifiée par l'acide chlorhydrique et soumise à l'action du chlore, elle s'assimile deux molécules de cet élément et perd autant de molécules d'hydrogène. En effet, on peut isoler par l'ammoniaque la *cinchonine bichlorée* :

$$C^{40}H^{22}Cl^{2}Az^{2}O^{2},$$

et, par un procédé analogue, on peut préparer la *cinchonine bibromée* : $C^{40}H^{22}Br^{2}Az^{2}O^{2}$.

Les sels de cinchonine cristallisent facilement et sont plus solubles que ceux de quinine. Les propriétés antipériodiques du sulfate sont très-peu prononcées.

Depuis que le prix des bons quinquinas s'est considérablement élevé, on importe des variétés de cette écorce, qui sont très-riches en *quinoïdine* ou *quinidine* et en *cinchonine*; d'où il résulte que le sulfate de quinine se trouve sophistiqué à l'insu des fabricants eux-mêmes.

M. Zimmer, en s'appuyant sur la manière dont ces deux alcaloïdes se comportent avec l'éther, a recommandé le procédé suivant pour en découvrir la présence dans le sulfate de quinine : on met 50 centigrammes de ce sel dans un tube d'essai, auquel est adapté un bouchon en liége ; on ajoute 10 gouttes d'acide sulfurique étendu de 5 fois son volume d'eau, et 50 gouttes d'eau ; on expose le tout à une chaleur douce pour accélérer la solution.

Lorsque celle-ci est refroidie, on y ajoute 64 gouttes d'éther sulfurique ordinaire et 20 gouttes d'ammoniaque, puis on secoue le tout pendant qu'on bouche le tube avec le pouce. Le tube étant alors soigneusement fermé, on le secoue de temps en temps de manière que les globules d'air puissent plus promptement pénétrer la couche d'éther.

Si la dissolution est complète et si aucune cristallisation n'apparaît sur l'éther, le sel essayé est pur; si, après la dissolution, il se forme des cristaux à la surface de l'éther, c'est un signe que le sel contient au plus $\frac{1}{11}$ de quinoïdine ; s'il y a un résidu, il se composera de cinchonine ou bien de cinchonine et de quinoïdine. Ce dernier alcaloïde étant un peu soluble dans l'éther, tandis que la cinchonine ne l'est guère, on pourra séparer l'un de l'autre par plusieurs traitements éthérés.

Les quinquinas fournissent encore d'autres alcaloïdes que nous nous contenterons d'énumérer, en donnant la liste de tous les alcaloïdes tirés des quinquinas jusqu'à ce jour :

Quinine...................	$C^{40}H^{24}Az^2O^4 + 2$ ou $+ 6$ aq.	isomères.
Quinidine ou quinoïdine .	$C^{40}H^{24}Az^2O^4 + 4$ aq.	
Cinchonine................	$C^{40}H^{24}Az^2O^2$	isomères.
Cinchonidine.............	$C^{40}H^{24}Az^2O^2$	
Cinchovatine ou aricine..	$C^{46}H^{26}Az^2O^8$.	

ALCALOÏDES DES PAPAVÉRACÉES

La famille des *papavéracées* est très-riche en alcaloïdes, dont voici les mieux connus :

Morphine........................	$C^{34}H^{19}AzO^6$
Codeine..........................	$C^{36}H^{21}AzO^6$
Thébaïne........................	$C\ ^{8}H^{31}AzO^6$
Papaverine......................	$C^{40}H^{21}AzO^8$
Narcotine.......................	$C^{46}H^{25}AzO^{14}$
Narcéine........................	$C^{46}H^{29}AzO^{18}$

Nous ne parlerons que des deux premiers, qui sont employés comme médicaments.

MORPHINE.

$C^{34}H^{19}AzO^6 + 2$ aq. $= 303$ ou $3787,5$.

1121. Préparation et propriétés de la morphine. — On a proposé plusieurs procédés pour préparer la *morphine*. Voici le

plus usité. On épuise l'opium avec de l'eau tiède ; la liqueur est évaporée jusqu'à consistance de sirop, puis on y ajoute une dissolution concentrée de chlorure de calcium, qui détermine la séparation du *méconate de chaux* et d'une matière colorante ; le liquide, étant concentré de nouveau, laisse encore déposer du méconate de chaux et plus tard des cristaux de *chlorhydrate de morphine et de codéine*, qu'on purifie par des cristallisations répétées et par du charbon animal : leur dissolution, traitée par l'ammoniaque, ne laisse déposer que la *morphine*, qu'on purifie en la faisant cristalliser dans l'alcool.

La *morphine* est en prismes transparents appartenant au système rhombique ; l'eau froide en dissout à peine un millième, l'eau bouillante un centième, l'alcool chaud un vingtième, l'éther des traces ; ses dissolutions ont une saveur amère, une réaction alcaline et sont lévogires. La morphine fond en un liquide jaune qui devient blanc et cristallin en se refroidissant ; jusqu'à 300°, elle n'éprouve aucune altération ; à une température plus élevée, elle se décompose, répand une odeur de résine et brûle avec une flamme vive et rouge.

Cet alcaloïde se déshydrate par la chaleur, et ses cristaux deviennent opaques : les alcalis le dissolvent sans l'altérer ; l'acide azotique le colore en rouge orangé, qui passe ensuite au jaune ; ses dissolutions, mises en contact avec l'acide iodique, donnent lieu à une coloration d'un rouge brun et dégagent l'odeur caractéristique de l'iode ; mises en contact avec le perchlorure de fer, elles deviennent bleues, mais cette couleur s'efface rapidement. De toutes ces réactions, celle qui est produite par l'acide iodique est la plus caractéristique.

Les sels de morphine cristallisent très-nettement ; ils sont, en général, peu solubles dans l'éther, très-solubles dans l'alcool et l'eau, et ils présentent les mêmes réactions que la morphine : leurs dissolutions aqueuses ne sont décomposées par le bicarbonate de soude, ni précipitées par la noix de galle, que lorsqu'elles sont très-concentrées.

Quand on fait agir à petite dose les sels morphiques, ou la morphine elle-même, sur l'économie animale, on en obtient des effets narcotiques ; à haute dose, leur action est mortelle : cependant les lapins paraissent résister beaucoup plus que l'homme à l'action délétère de ces substances. Il paraîtrait, d'après les expériences de M. Bernard, que les lapins ne sont pas empoisonnés lorsque les matières morphiques sont introduites dans leur esto-

mac, parce que, dans ce cas, elles sont promptement éliminées par la sécrétion urinaire ; mais quand ces matières ont pénétré dans le sang, alors leurs effets sont relativement les mêmes que chez l'homme.

Les sels de morphine les plus employés sont l'*hydrochlorate*, le *sulfate* et l'*acétate*. Le premier de ces trois sels cristallise en houppes soyeuses, se dissout dans 20 parties d'eau froide et a pour formule $C^{34}H^{19}AzO^{6},HCl + 6$ aq. La composition du sulfate de morphine cristallisé est représentée par :

$$C^{34}H^{19}AzO^{6},HO,SO^{3} + 5 \text{ aq.};$$

celle de l'acétate n'est pas bien fixée, parce que d'abord ce sel cristallise difficilement, et parce que, après avoir cristallisé, il perd spontanément une partie de son acide. D'après cela, on s'explique pourquoi quelques médecins en ont abandonné l'usage.

Quand on mélange une goutte d'une solution saline de morphine (acétate, ou sulfate) contenant 1 p. 100 de cette substance avec 10 ou 15 gouttes d'une solution de nitrate d'argent, d'une teneur de 1,77 p. 100 de ce sel, et qu'on agite pendant une minute ou deux, on obtient rapidement un beau précipité d'argent blanc cristallin, tandis que la liqueur prend une légère teinte jaune provenant de l'action que l'acide nitrique devenu libre exerce sur la morphine. Si avant de verser la goutte de sel de morphine, on chauffe dans une capsule de porcelaine le nitrate d'argent sur lequel on veut opérer, la réduction du métal est presque instantanée et la capsule se couvre d'une pellicule d'argent. Cette réaction étant spécifique de la morphine, elle pourrait être utilisée dans les recherches médico-légales.

(JOHN HORSLEY.)

CODÉINE.

$C^{36}H^{21}AzO^{6} + 2$ aq. $= 317$ ou $3962,5$.

1122. **Préparation et propriétés de la codéine.** — Nous avons dit que, lorsqu'on verse de l'ammoniaque sur la dissolution des deux chlorhydrates de *morphine* et de *codéine*, le dernier sel reste en dissolution ; on l'isole en évaporant la liqueur qui le contient ; si on le traite ensuite par de la potasse, la *codéine* devient libre sous forme d'une masse gluante qui ne tarde pas à cristalliser ; dissoute dans l'éther et abandonnée à une évapora-

tion spontanée, elle se dépose en gros octaèdres à base rectangle, avec une troncature très-développée parallèle à la base.

La codéine cristallise dans le système rhombique, se dissout dans 80 parties d'eau froide, dans 20 parties d'eau bouillante, en bien plus grande proportion dans l'éther, et ses dissolutions sont lévogires ; elle est très-amère, a une réaction fort alcaline, fond à 150°, et se décompose à une température beaucoup plus élevée.

La *codéine* n'est pas rougie par l'acide azotique ; ses dissolutions ne sont pas bleuies par les persels de fer, mais elles sont précipitées par l'infusion de noix de galle. Cet alcaloïde a été essayé en médecine comme calmant dans certaines maladies nerveuses.

Les sels de codéine sont presque tous cristallisables, mais jusqu'à présent peu connus.

ALCALOÏDES DES STRYCHNÉES

La famille des *strychnées* n'apporte pas un riche contingent d'alcaloïdes. Jusqu'à présent, on n'en connaît que quatre : l'*igasurine*, la *curarine*, la *strychnine* et la *brucine*. Les deux derniers seulement ont été bien étudiés, et ce seront les seuls qui nous occuperont ici. On les trouve à l'état de lactates, principalement dans la *fève de Saint-Ignace* (strychnos ignatia), dans le *bois de couleuvre* (strychnos colubrina), et dans la *noix vomique* (strychnos vomica).

STRYCHNINE.

$C^{42}H^{22}Az^2O^4 = 334$ ou 4175.

1123. **Préparation simultanée de la strychnine et de la brucine. Propriétés de la strychnine.** — C'est ordinairement de la noix vomique que l'on extrait la strychnine et la brucine, parce qu'elles s'y trouvent dans les mêmes proportions, tandis que la fève de Saint-Ignace contient le plus de strychnine, et le bois de couleuvre le plus de brucine.

Pour préparer les deux alcaloïdes à la fois, on fait bouillir de la noix vomique en poudre avec de l'eau acidulée par $\frac{1}{10}$ d'acide sulfurique, on filtre et on précipite la liqueur par de la chaux : le précipité est un mélange de strychnine et de brucine ; on le reprend par l'alcool, qui, par l'évaporation, laisse cristalliser le premier de ces deux alcaloïdes et retient l'autre en dissolution.

La strychnine cristallise en octaèdres à base rectangle ou en

prismes à quatre pans, terminés par des pyramides à quatre faces; sa saveur est extrêmement amère; elle est très-peu soluble dans l'eau, un peu dans l'alcool et beaucoup dans les huiles volatiles; dissoute à la faveur d'un acide, elle est lévogire; elle est inaltérable à l'air, n'est point fusible et se décompose à 315°.

Lorsqu'on la distille avec de la potasse, elle donne de la *quinoléine*; arrosée avec de l'acide sulfurique, puis mêlée avec de l'acide plombique (oxyde puce), elle prend une belle couleur bleue qui passe rapidement, par le violet et le rouge, au jaune pur.

De tous les poisons que fournit le règne végétal, la strychnine est le plus redoutable : 5 centigrammes font périr un homme en un quart d'heure, au milieu de violentes attaques de tétanos. Cet alcaloïde est un des remèdes les plus employés pour combattre la paralysie; on s'en sert aussi pour tuer les bêtes fauves.

On doit faire remarquer ici l'antagonisme physiologique qui existe entre la strychnine et la *curarine*, ou *curare*, ce poison si redoutable dont se servent les sauvages pour empoisonner leurs flèches. L'antagonisme est tel, que l'on peut dire que le curare est l'antidote de la strychnine, sans pourtant qu'il y ait aucune action chimique entre ces deux poisons, car s'il en était autrement, s'il y avait neutralisation chimique, celle-ci n'aurait pas de limites, ce qui n'est pas[1]. (VELLA.)

Soumise à l'action du chlore, la strychnine donne lieu à un phénomène de substitution, sans perdre aucune de ses facultés toxiques, tandis qu'en échangeant une molécule de son hydrogène pour une molécule de méthyle (C^2H^3), elle devient d'une innocuité complète. (STAHLSCHMIDT.)

Les sels de strychnine ont une saveur amère très-intense : leurs dissolutions concentrées sont précipitées par le bicarbonate de soude et par la teinture de noix de galle; la réaction déterminée par le premier de ces deux réactifs est très-lente à paraître. Ar-

[1] Voici deux exemples tirés de 97 expériences faites sur des animaux par M. Vella. On a injecté, dans la veine jugulaire d'un chien de 10 kilogrammes, 2 milligrammes de strychnine et 15 milligrammes de curare. Aucun symptôme d'empoisonnement ne s'est manifesté.

Un chien pesant 5k,600 a ingéré 2 centigrammes de chlorhydrate de strychnine dissous dans 20 grammes d'eau; dès que les convulsions se sont manifestées, on a commencé à injecter, par la veine jugulaire, peu à peu du curare dissous, dont la quantité ne dépassait pas 3 centigrammes. Les convulsions ont cessé, et tous les symptômes d'empoisonnement ont disparu.

rosés avec de l'acide azotique, ils prennent ordinairement une couleur rouge; couleur qui n'apparaîtrait pas si la strychnine que les sels renferment était parfaitement pure.

BRUCINE.

$C^{46}H^{26}Az^{2}O^{8} + 8$ aq. $= 466$ ou 5825.

1124. Caractères et propriétés de la brucine. — La *brucine* cristallise en prismes droits à base rhombe. Quoique peu soluble dans l'eau, elle l'est plus que la strychnine; l'alcool la dissout très-facilement, l'éther ne la dissout point. Ses dissolutions sont lévogires.

L'acide azotique colore la brucine en rouge sang, couleur qui vire au violet par le chlorure d'étain; sous l'action prolongée de ce même acide, la brucine donne naissance à de l'azotite de méthyle.

L'action toxique de la brucine est beaucoup moins prompte et moins énergique que celle de la strychnine; elle devient nulle si la brucine échange une molécule de son hydrogène pour une molécule de méthyle. (STAHLSCHMIDT.)

Dans les eaux mères d'où l'on a précipité la strychnine et la brucine, M. Desnoix a tiré un alcaloïde, l'*igasurine*, qui a été, pour M. Schutzenberger la source de neuf bases nouvelles; de façon que la noix vomique serait en réalité encore plus riche en alcaloïdes que l'opium. Voici la liste de ces nouveaux corps :

Brucine *a*.........	$C^{44}H^{26}Az^{2}O^{8}$	+ 6 aq.
Id. *b*.........	$C^{36}H^{24}Az^{2}O^{14}$	+ 6 aq.
Id. *c*.........	$C^{36}H^{24}Az^{2}O^{8}$	+ 6 aq.
Id. *d*.........	$C^{34}H^{32}Az^{2}O^{16}$	+ 6 aq.
Id. *e*.........	$C^{36}H^{26}Az^{2}O^{8}$	+ 6 aq.
Id. *f*.........	$C^{42}H^{30}Az^{2}O^{8}$	+ 6 ou 8 aq.
Id. *g*.........	$C^{42}H^{28}Az^{2}O^{12}$	+ 6 aq.
Id. *h*.........	$C^{42}H^{26}Az^{2}O^{12}$	+ 6 aq.
Id. *i*.........	$C^{40}H^{26}Az^{2}O^{14}$	+ 6 aq.

Jusqu'à présent nous n'avons vu que des alcaloïdes naturels solides et presque toujours fixes; arrivons maintenant aux alcaloïdes liquides et volatils. On n'en connaît que deux : la *nicotine*, que l'on tire du tabac, et la *conicine* ou *conine*, que l'on tire de la *ciguë*. Nous parlerons seulement de la nicotine, que le crime a rendue célèbre.

NICOTINE.

$C^{20}H^{14}Az^{2} = 162$ ou 2025.

1125. **Préparation de la nicotine.** — Les diverses espèces de tabac (*nicotiana*) renferment des proportions très-différentes de *nicotine*. Voici la liste des teneurs moyennes constatées au laboratoire de la manufacture de Paris :

NOMS DES TABACS.	NICOTINE POUR 100.
Virginie séché à + 100°	6,87
Kentucky............id	6,09
Maryland............id	2,29
Lot............id	7,96
Lot-et-Garonne............id	7,34
Nord............id	6,58
Ille et-Vilaine............id	6,29
Pas de-Calais............id	4,94
Alsace............id	3,21

Pour en extraire l'alcaloïde, on fait bouillir dans l'eau les feuilles hachées; le liquide est filtré sur une toile et concentré à consistance sirupeuse; on traite l'extrait par deux fois son volume d'alcool à 36°, qui dissout le sel de nicotine et détermine la formation d'un dépôt considérable de matières noires. On décante la liqueur alcoolique, on la concentre, puis on la traite avec une dissolution de potasse, et on l'agite avec de l'éther. L'alcali met en liberté la nicotine, l'éther la dissout. Pour la purifier, on la fait passer à l'état d'oxalate en versant de l'acide oxalique en poudre dans la dissolution éthérée. L'oxalate de nicotine forme au fond du vase une couche sirupeuse qu'on lave avec de l'éther; dès que l'oxalate est pur, on en tire la nicotine par l'emploi successif de la potasse et de l'éther. La dissolution éthérée de nicotine est distillée au bain-marie pour séparer l'éther, et le résidu est transvasé dans une cornue où circule un courant d'hydrogène sec; cette cornue est chauffée, pendant plusieurs heures, dans un bain d'huile, à une chaleur de 140°, afin d'éliminer toute l'eau : en élevant ensuite la température à 180°, la nicotine distille à son tour, et alors elle est à son plus haut degré de pureté.

1126. **Propriétés de la nicotine.** — La nicotine est un liquide oléagineux, transparent, incolore, assez fluide, anhydre, d'une densité égale à 1,024, devenant jaunâtre avec le temps et tendant à brunir et à s'épaissir par le contact de l'air dont elle absorbe l'oxygène; son odeur âcre rappelle peu celle du tabac, sa saveur est très-brûlante et elle entre en ébullition à 250°; sa vapeur

(dont la densité est 5,607) est si irritante qu'on respire avec peine dans une pièce où l'on a répandu une goutte de cet alcaloïde. La nicotine est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; ses dissolutions ont une forte réaction alcaline, sont lévogires et deviennent dextrogires lorsqu'on les mêle avec un peu d'acide chlorhydrique.

La nicotine est un alcaloïde dépourvu d'oxygène. Il est à remarquer que presque tous les alcaloïdes liquides et volatils, naturels ou artificiels, sont dans le même cas.

La nicotine se combine directement avec les acides, en dégageant de la chaleur. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge vineux à froid, et en couleur lie de vin à chaud : par une ébullition prolongée, le mélange noircit et dégage de l'acide sulfureux. Une baguette de verre humectée de nicotine et exposée aux vapeurs de l'acide chlorhydrique, s'entoure d'un nuage blanc, précisément comme s'il était humecté d'ammoniaque.

La dissolution aqueuse de nicotine agissant sur plusieurs réactifs à la manière de l'ammoniaque ordinaire, il est bon de connaître par quelles réactions on peut l'en distinguer. Suivant M. Orfila, la nicotine détermine dans la solution de chlorure d'or un précipité jaune rougeâtre très-soluble dans un excès de réactif : le précipité, déterminé dans les mêmes circonstances par l'ammoniaque, ne se redissout pas. Le chlorure de cobalt donne un précipité bleu qui passe au vert et qui n'est pas redissous par un excès de nicotine : on sait qu'en pareil cas l'ammoniaque redissout le précipité et donne une liqueur rouge. La nicotine, versée dans l'eau iodée, donne lieu à un précipité jaune : l'ammoniaque, au contraire, décolore immédiatement l'eau iodée sans la troubler. L'acide tannique dissous, mis en contact avec la nicotine, donne lieu à un précipité blanc abondant; mis en contact avec de l'ammoniaque, il fait virer au rouge la liqueur. Si à ces réactions caractéristiques on joint l'action foudroyante que la nicotine exerce sur l'économie animale, il ne sera plus possible de confondre cet alcaloïde avec aucun autre corps.

De plus, chauffée avec l'acide stéarique, elle se dissout en produisant un savon qui se fige par le refroidissement, et qui est un peu soluble dans l'eau et fort soluble dans l'éther.

Le cyanate d'éthyle agit lentement sur la nicotine en produisant un composé cristallisable en belles lames. (WURTZ.)

Les *sels nicotiques* sont en général très-solubles, et cristallisent difficilement.

La nicotine est un poison violent, et c'est à elle qu'il faut attribuer les accidents qui proviennent de l'abus du tabac.

M. Ferrier a remarqué que du coton, qui aurait été imbibé d'une dissolution de tannin, ensuite desséché, et qu'on mettrait sur le passage de la fumée de la pipe et du cigare, en arrêterait la nicotine, et la rendrait inoffensive.

FABRICATION DU TABAC

Les qualités du *tabac préparé* se rattachant à la quantité de nicotine contenue primitivement dans la plante, nous pensons devoir compléter l'étude de cet alcaloïde par quelques mots sur la fabrication du tabac ordinaire. A cet effet, nous ne saurions mieux faire que d'emprunter aux travaux publiés par M. Frémy sur cette matière, puisque ce chimiste a été pendant plusieurs années attaché, en qualité de professeur, à la manufacture des tabacs de Paris.

Le tabac étant consommé sous différentes formes, et chaque forme exigeant une préparation spéciale, il importe de parler particulièrement de chaque préparation. Nous commencerons par l'opération préliminaire, qui doit être faite sur les feuilles.

1127. **Préparation préliminaire des feuilles ; mouillage et écôtage.** — Les feuilles sont d'abord isolées, triées, assorties et *mouillées.* On exécute la *mouillade* en étalant les feuilles par couches superposées qu'on arrose au fur et à mesure avec de l'eau salée. C'est ainsi qu'on donne aux feuilles qui seront converties en *tabac à priser,* la faculté de fermenter, et à celles qui deviendront du *tabac à fumer* la souplesse nécessaire pour éviter la formation de beaucoup de débris. Ces dernières feuilles subissent en outre l'*écôtage*, opération qui a pour objet d'enlever à chaque feuille la portion de la côte excédant une certaine grosseur.

1128. **Préparation du tabac à priser.** — Pour fabriquer le *tabac à priser*, on choisit de préférence les feuilles provenant des plantes riches en nicotine. Dès qu'elles sont *mouillées*, on les hache et on les met en tas rectangulaires de 4 mètres de haut sur 4 à 5 mètres de large et 6 à 7 mètres de profondeur. La fermentation ne tarde pas à s'y établir, et la température peut s'y élever jusqu'à 80°.

Les produits de la fermentation sont complexes et n'ont pas encore été suffisamment étudiés; néanmoins, on peut admettre que la décomposition attaque d'abord les matières azotées, ensuite les sels organiques qui donnent naissance à des carbonates, enfin

le ligneux. Une partie de la nicotine disparaît soit en se décomposant, soit en se volatilisant à la faveur du carbonate d'ammoniaque.

Au bout de cinq à six mois, la température des masses est en général stationnaire ou décroissante. Alors on les démolit, et on procède au *râpage.*

On exécute l'opération du *râpage* à l'aide de moulins semblables à de grands moulins à café. Au *râpage* succède le *tamisage*, puis la *fermentation en case* qui achève de donner au tabac toutes les qualités requises.

La *fermentation en case* a lieu dans des chambres en chêne, pouvant contenir de 50 à 60,000 kilogrammes de tabac tamisé. Pendant neuf à dix mois, la température du centre de la masse ne s'élève jamais au delà de 50 à 55°; en attendant, le tabac noircit et devient ammoniacal sans acquérir de parfum. Pour lui donner cette dernière qualité, on le transvase successivement deux à trois fois dans de nouvelles cases, et à deux mois d'intervalle. Il ne reste plus qu'à étendre le tabac dans une grande salle, à l'y laisser quatre à six semaines, puis à le tamiser pour que le travail soit complet.

D'après les observations de M. Schlœsing, la fermentation fait perdre au tabac vert les deux tiers de sa nicotine, l'autre tiers passe à l'état d'acétate [1]. C'est à la présence de ce sel que le tabac doit sa force; il doit son odeur aux sels ammoniacaux et sa facile combustibilité aux sels organique à base de potasse. Cette dernière remarque est si vraie, que du tabac qui donnerait des cigares brûlant mal, en fournirait de parfaitement combustibles, dès qu'il aurait été plongé dans une dissolution d'un sel organique à base de potasse.

1129. **Préparation du tabac à fumer.** — Arrivons à la fabrication des *tabacs à fumer* (scaferlatis). Quand les feuilles ont été triées, mouillées et écôtées, on les hache au moyen de machines particulières. Le tabac haché passe à l'atelier des *fours à torréfaction*; ces fours sont de longues tables horizontales formées par des tuyaux de cuivre juxtaposés dans lesquels circule de la vapeur chauffée à 120°. On étale le tabac sur les tables, en le remuant sans cesse pendant vingt minutes : c'est ainsi qu'il prend l'aspect *frisé;* on l'étale ensuite sur des claies dans un séchoir à l'air libre, pour qu'il sèche à la température de 22°.

[1] La nicotine est à l'état de malate dans les feuilles de la *nicotiane*.

Le *tabac à fumer ordinaire*, appelé vulgairement *caporal*, est préparé avec un mélange de feuilles de divers pays; les tabacs qu'on appelle *scaferlatis étrangers* sont composés exclusivement de l'une des espèces suivantes : Maryland, Virginie, Varinas, Latakié.

Les feuilles du tabac que l'on emploie à la fabrication des *cigares* sont de deux sortes : les feuilles pour l'*extérieur* (pour robes), les feuilles pour l'*intérieur*. Les premières doivent être aussi grandes que possible et de belle apparence; on ne cherche dans les dernières qu'une bonne qualité. Celles-ci sont légèrement humectées, puis écôtées; les autres sont mouillées, écôtées, étalées sur une planchette, et taillées en morceaux ayant une longueur d'environ 25 centimètres.

Après leur confection, les cigares sont étendus sur des claies dans des séchoirs dont la température est maintenue entre 20 et 24°; ils y demeurent huit jours, puis ils sont renfermés dans des caisses où ils restent le plus longtemps possible.

Un cigare bien fait doit présenter les caractères suivants : égale résistance quand on le presse des doigts en divers endroits; aucune déchirure de la robe; pas de bosses ou autres défauts de forme; l'enveloppe ne doit pas être trop serrée, car il serait impossible de fumer le cigare quand il est sec.

Les *rôles ordinaires* sont de véritables cordes en feuilles de tabac préalablement mouillées et écôtées, dont les unes (préparées avec du Nord, du Lot, du Lot-et-Garonne) constituent l'intérieur, et les autres (préparées avec du Virginie) forment l'enveloppe ou la *robe*.

Les *rôles menu-filés* sont faits avec des feuilles de qualité supérieure. Les produits de cette fabrication, d'une médiocre importance d'ailleurs, sont consommés surtout dans les ports de mer.

D'après les rapprochements statistiques faits par M. Frémy, il semblerait que la consommation du tabac à priser reste stationnaire, que celle des tabacs à mâcher ou à râper tend à diminuer, et que celle des tabacs à fumer et des cigares augmente considérablement.

RÉSUMÉ.

1115 *bis.* Les alcaloïdes ont toutes les propriétés fondamentales de l'ammoniaque, et ils sont caractérisés par deux réactions très-nettes :

1° Les dissolutions des alcaloïdes ou de leurs combinaisons salines sont précipitées par le bichlorure de platine, et le dépôt est un chlorure double de platine et d'alcaloïde;

2° Elles sont décomposées par un mélange d'acide phosphorique et de perchlorure d'antimoine.

Les alcaloïdes naturels sont toujours, dans les plantes, combinés avec des acides.

1116 à **1117**. On extrait la *quinine* ($C^{40}H^{24}Az^2O^4$) de l'écorce du quinquina jaune, en faisant bouillir celle-ci avec de l'acide chlorhydrique : il se forme du chlorhydrate de quinine qui, traité par la chaux, laisse déposer la quinine. Cet alcaloïde est plus soluble dans l'alcool et l'éther que dans l'eau. Chauffé avec de la potasse, il donne naissance principalement à de la *quinoléine* ($C^{36}H^{14}Az^2$). Ses dissolutions sont lévogires; elles verdissent sous l'action successive du chlore et de l'ammoniaque, et deviennent rouges étant traitées par le chlore et le prussiate de potasse.

1118 et **1119**. Le *sulfate de quinine* ($C^{40}H^{24}Az^2O^4,HO,SO^3+7aq.$) cristallise en aiguilles blanches soyeuses, efflеurescentes à l'air, solubles dans 30 parties d'eau bouillante, et dans 140 parties d'eau à 13°. Chauffé, il devient phosphorescent; dissous, il est lévogire, et il est troublé par les acides, oxalique, tartrique et gallique, pourvu que les liqueurs soient concentrées et que leur mélange soit agité longtemps.

Ce sel, doué d'éminentes facultés antipériodiques, est quelquefois fraudé avec du sulfate de chaux, de la salicine, des acides gras, de l'amidon, du sucre, etc.

1120. Le quinquina gris, étant riche en cinchonine, sert à la préparation de cet alcaloïde, et on le traite comme le quinquina jaune.

La *cinchonine* ($C^{40}H^{24}Az^2O^2$) cristallise en prismes quadrilatères très-réfringents, peu solubles dans l'eau bouillante, quelque peu dans l'alcool et presque pas dans l'éther. Distillée avec de la potasse, elle donne naissance à plusieurs alcaloïdes, parmi lesquels on trouve en abondance de la *quinoléine*.

Le sulfate de cinchonine, ainsi que celui de quinoïdine, se trouve souvent mêlé à celui de quinine, lorsque ce dernier alcaloïde est extrait de certaines variétés de quinquina. On constate le mélange à l'aide de l'éther.

1121. On extrait la *morphine* ($C^{34}H^{19}AzO^6 + 2$ aq.) de l'opium, où elle se trouve à l'état de *méconate de morphine*. Cet alcaloïde est en prismes appartenant au système rhombique, solubles dans 100 parties d'eau bouillante, dans 20 parties d'alcool chaud et presque pas dans l'eau froide et l'éther. Ses dissolutions salines mises en contact avec l'acide iodique, donnent lieu à une coloration d'un rouge brun et dégagent l'odeur caractéristique de l'iode.

Les sels de morphine les plus employés sont : le *sulfate*, l'*acétate* et l'*hydrochlorate*.

1122. La *codéine* ($C^{36}H^{21}AzO^6 + 2$ aq.) est aussi extraite de l'opium en même temps que la morphine, dont on la sépare au moyen de l'ammoniaque. Elle cristallise dans le système rhombique, se dissout dans 20 parties d'eau bouillante, et dans 80 parties d'eau froide. Ses dissolutions sont précipitées par l'infusion de noix de galle.

1123. La noix vomique, traitée à chaud par de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique, abandonne à ce liquide de la *strychnine* et de la

brucine, qu'on sépare par l'alcool, dans lequel ce dernier alcaloïde est le plus soluble.

La *strychnine* ($C^{42}H^{22}Az^2O^4$) cristallise en octaèdres à base rectangle ou en prismes à quatre pans terminés par des pyramides. Elle est très-soluble dans les essences, et très-peu dans l'eau. Sa saveur est très-amère. Distillée avec de la potasse, elle produit de la quinoléine. Arrosée avec de l'acide sulfurique, puis mêlée avec de l'acide plombique, elle prend une belle couleur bleue qui passe rapidement par le violet et le rouge au jaune pur.

La strychnine est très-vénéneuse, mais son action toxique est paralysée par le *curare*.

1124. La *brucine* ($C^{46}H^{26}Az^2O^8$ + 8 aq.) cristallise en prismes droits à base rhombe. Insoluble dans l'éther, elle est soluble dans l'alcool et l'eau beaucoup plus que la strychnine. L'acide azotique la colore en rouge de sang, et, bouillie avec ce même acide, elle donne naissance à de l'azotite de méthyle. Son action toxique est moins énergique que celle de la strychnine.

1125. et **1126.** L'extrait de feuilles de tabac, traité successivement par de la potasse et de l'éther, abandonne à ce dernier la *nicotine* ($C^{20}H^{14}Az^2$) qui, à l'état pur, a l'aspect d'un liquide oléagineux, incolore, d'une densité de 1,024 et bouillant à 250°. Sa saveur est très-âcre, son odeur est très-forte, et sa vapeur est irrespirable, très-irritante et très-toxique. La nicotine est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle se colore par le contact de l'air, sa dissolution précipite en jaune rougeâtre le chlorure d'or, et le précipité est soluble dans un excès de réactif; elle précipite en bleu passant au vert le chlorure de cobalt, qu'elle ne redissout pas si elle y est ajoutée en excès. Versée dans l'eau iodée, la nicotine donne lieu à un précipité jaune caractéristique.

1127. et **1128.** Le *tabac ordinaire* doit une partie de ses propriétés à la présence de la nicotine. Les feuilles du tabac, après avoir été mouillées avec de l'eau salée, sont entassées et soumises ainsi à une première fermentation qui dure cinq à six mois; ensuite elles sont pulvérisées et soumises à une seconde fermentation qui dure de neuf à dix mois et enfin à un étendage pendant quatre à six semaines. Voilà pour le *tabac à priser*.

1129. On prépare le *tabac à fumer* en torréfiant à 120° les feuilles de tabac, préalablement hachées, mouillées avec de l'eau salée et écôtées.

Pour la confection des cigares, les feuilles extérieures sont choisies parmi les plus belles, les intérieures parmi les meilleures. Elles sont d'abord lavées à l'eau salée, et puis écôtées. Une fois les cigares confectionnés, ils sont séchés à 20° ou 24° pendant huit jours, et enfin renfermés dans des caisses autant de temps qu'on pourra.

LXXIVe LEÇON

ALCALOIDES ARTIFICIELS

SOMMAIRE. — 1130. Abrégé historique de la découverte des *alcaloïdes artificiels*. — ALCALOÏDES NON OXYGÉNÉS DÉRIVÉS PAR RÉDUCTION DES CARBURES D'HYDROGÈNE NITRÉS. — 1131. Préparation de l'*aniline*; (*a*) par le procédé de M. Zinin; (*b*) par le procédé de M. Bechamp; (*c*) par le procédé de M. Hofmann. — 1132. Propriétés de l'aniline. — 1133. Applications de l'aniline : (*a*) couleur bleue (bleu de Paris) ; (*b*) couleur violette (*aniléine*) ; (c) couleur rouge (*fuchsine*). — 1133 *bis*. Nature des substances colorantes précédentes. — ALCALOÏDES NON OXYGÉNÉS DÉRIVANT DE L'AMMONIAQUE, OU AMMONIAQUES COMPOSÉES. — 1134. Préparation des *ammoniaques composées* : (*a*) procédé de M. Wurtz; (*b*) procédé de M. Clermont; (*c*) procédé de M. Hofmann; (*d*) procédé de M. Mendius. — 1135. Caractères généraux des alcaloïdes artificiels découverts par M. Wurtz. — 1136. Préparation de l'*éthylamine*. — 1137. Propriétés de l'éthylamine. — ALCALOÏDES ARTIFICIELS DÉRIVÉS DES AMMONIAQUES COMPOSÉES. — 1138. Généralités sur les alcaloïdes dérivés des ammoniaques composées de M. Wurtz. — ALCALOÏDES ARTIFICIELS PHOSPHORÉS — 1139. Aperçu historique de la découverte des *alcaloïdes phosphorés* artificiels. — 1140. Propriétés de la *triéthylphosphine*. — PRODUITS ARSÉNIÉS ET ANTIMONIÉS DONT LA COMPOSITION EST SEMBLABLE A CELLE DES ALCALOÏDES PHOSPHORÉS. — 1141. Propriétés de la *triéthylarsine*. — 1142. Propriétés de la *triéthylstilbine*. — 1143. Considérations sur les alcaloïdes de l'azote et du phosphore, et sur les combinaisons correspondantes de l'arsenic et de l'antimoine. — CONSTITUTION DES ALCALOÏDES ARTIFICIELS. — 1144. Les alcaloïdes artificiels ont la même constitution que l'ammoniaque. — 1145. Généralités sur les *polyamines*. — RÉSUMÉ.

1130. **Abrégé historique de la découverte des alcaloïdes artificiels.** — MM. Dumas et Pelouze obtinrent, en 1833, un alcaloïde organique artificiel en mettant de l'ammoniaque en contact avec de l'essence de moutarde. Plus tard, ce nouveau produit fut appelé *thiosinamine* ($C^8H^8Az^2S^2$).

M. Liebig, en distillant du sulfocyanhydrate d'ammoniaque, obtint, en 1834, un autre alcaloïde, la *mélamine* ($C^6H^6Az^6$). A ces premiers produits de l'art, il vint plus tard et successivement s'en adjoindre un si grand nombre, qu'aujourd'hui ce nombre dépasse celui des alcaloïdes naturels. On est parvenu à leur découverte, tantôt en décomposant par la potasse un acide azoté, ou un alcaloïde naturel, ou des éthers cyaniques (FRITZSCHE, GERHARDT, WURTZ); tantôt en décomposant, par l'hydrosulfate d'ammoniaque, ou par l'acétate de protoxyde de fer, des hydrogène-carbonés nitrés (ZININ, BECHAMP); tantôt en faisant agir les

différents éthers bromhydriques sur certains alcaloïdes artificiels (HOFMANN), etc., etc., etc.

Si l'on voulait examiner une à une toutes ces nouvelles substances et les différents procédés qui ont servi à les obtenir, il y aurait matière pour plusieurs leçons ; mais pour ne pas nous éloigner de notre plan, nous ne nous arrêterons qu'aux faits qui, par leur caractère de généralité, marquent dans l'histoire de la science.

En 1843, M. Zinin de Cassan observa qu'en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution alcoolique de *nitronaphtaline*, il se déposait des cristaux de soufre, tandis que le liquide contenait un nouvel alcaloïde, auquel il donna le nom de *naphtalidame*. L'équation suivante explique cette réaction.

$$\underbrace{C^{20}H^7AzO^4}_{\text{Nitronaphtaline.}} + \underbrace{6HS}_{\text{Hydrogène sulfuré.}} = \underbrace{C^{20}H^9Az}_{\text{Naphtalidame}} + \underbrace{6S}_{\text{Soufre.}} + \underbrace{4HO}_{\text{Eau.}}$$

Il obtint le même résultat, et avec plus de facilité, en dissolvant 1 partie de nitronaphtaline dans 10 parties d'alcool concentré, et en saturant d'ammoniaque la dissolution, qui ensuite fut traitée par de l'hydrogène sulfuré.

L'observation de M. Zinin devint le point de départ pour arriver à la découverte de plusieurs alcaloïdes artificiels, dont le procédé de préparation était fondé sur l'action réductrice que l'hydrosulfate d'ammoniaque exerce sur certains hydrogène-carbonés nitrés.

En 1854, M. Bechamp montra que, pour la préparation des alcaloïdes artificiels de M. Zinin, l'hydrosulfate d'ammoniaque pouvait être remplacé par des protosels de fer, ce qui rendait le procédé beaucoup plus commode.

Les indications que nous venons d'exposer par ordre chronologique ont imprimé un caractère de généralité aux procédés qui en ont découlé, ainsi que nous allons le montrer.

ALCALOÏDES NON OXYGÉNÉS DÉRIVÉS PAR RÉDUCTION DES CARBURES D'HYDROGÈNE NITRÉS.

Nous avons vu (1029) qu'en distillant du goudron, on obtient plusieurs carbures d'hydrogène, dont quelques-uns, tels que la benzine (884), peuvent être également préparés par d'autres procédés. Ces carbures jouissent de la propriété d'échanger une molécule de leur hydrogène pour une molécule d'hyponitride, et

de former ainsi des composés qui, soumis à des actions réductrices, donnent naissance à des alcaloïdes non oxygénés.

Voici les alcaloïdes qui ont une pareille origine et qui sont le mieux connus :

L'*aniline*,	$C^{12}H^7Az$	provenant de la *nitrobenzine*,	$C^{12}H^5AzO^4$	qui dérive de la *benzine*.	$C^{12}H^6$
La *toluidine*	$C^{14}H^9Az$	— du *nitrotoluène*	$C^{14}H^7AzO^4$	— du *toluène*.	$C^{14}H^8$
La *xylidine*	$C^{16}H^{11}Az$	— du *nitroxylène*	$C^{16}H^9AzO^4$	— du *xylène*.	$C^{16}H^{10}$
La *cumidine*	$C^{18}H^{13}Az$	— du *nitrocumène*	$C^{16}H^{11}AzO^4$	— du *cumène*.	$C^{16}H^{12}$
La *cymidine*	$C^{20}H^{15}Az$	— du *nitrocymène*	$C^{20}H^{13}AzO^4$	— du *cymène*.	$C^{20}H^{14}$

Nous parlerons seulement de l'aniline qui, de tous ces alcaloïdes, est celui qui a été le plus étudié et dont les applications sont très-importantes.

ANILINE.

$$C^{12}H^7Az = 93 \text{ ou } 1162,5.$$

1131. **Préparation de l'aniline.** — *a. Par le procédé de M. Zinin.* Si l'on fait passer successivement dans une dissolution alcoolique de *nitrobenzine* un courant d'ammoniaque et un courant d'hydrogène sulfuré, il se dépose du soufre, et on trouve dans la liqueur de l'*aniline* que l'eau met en liberté sous forme d'huile. Voici comment on peut se rendre compte de sa formation :

$$\underbrace{C^{12}H^5AzO^4}_{\text{Nitrobenzine.}} + \underbrace{6AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{12HS}_{\text{Hydrogène sulfuré.}} = \underbrace{6S}_{\text{Soufre.}} + \underbrace{4HO}_{\text{Eau.}} + \underbrace{6(AzH^3,HS)}_{\text{Hydrosulfate d'ammoniaque.}} + \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}}$$

Nous qui connaissons l'histoire de l'essence d'amandes amères et de l'acide benzoïque, nous ne pouvons pas nous empêcher de remarquer qu'on peut tout attendre des métamorphoses chimiques, quoiqu'elles ne s'effectuent que sous quatre formes ; pour le cas qui nous occupe, toutes ces formes apparaissent, en se succédant, lorsque, pour avoir de l'aniline, on prend pour point de départ un produit naturel tel que l'essence d'amandes amères ou hydrure de benzoïle. En effet :

1re métam. (oxydation)... $\underbrace{C^{14}H^{6}O^{2} + 2O}_{\text{Essence d'amandes amères.}} = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Ac. benzoïque.}}$

2e métam. (élimination). $\underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{Acide benzoïque.}} - 2CO^{2} = \underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}}$

3e métam. (substitution). $\underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzine.}} - H + AzO^{4} = \underbrace{C^{12}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Nitrobenzine.}}$

4e métam. (réduction)... $\underbrace{C^{12}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Nitrobenzine.}} - O^{4} + H^{2} = \underbrace{C^{12}H^{7}Az}_{\text{Aniline.}}$

b. Par le procédé de M. Bechamp. On introduit dans une cornue d'un demi-litre environ de capacité 50 grammes de nitrobenzine, un égal poids d'acide acétique concentré du commerce (vinaigre de Mollerat), exempt d'acide minéral, et 51 gr. de limaille de fer bien décapée. Au bout de quelques minutes, une vive effervescence se produit, et une condensation assez abondante se fait dans le récipient, qu'on doit refroidir. Lorsque l'effervescence est calmée et la cornue refroidie, on y verse le contenu du récipient. Mettant alors du feu sous l'appareil, on distille à siccité. Le récipient contient un mélange d'eau et d'aniline, et comme les deux liquides ont à peu près la même densité, on en détermine la séparation par l'addition de quelques gouttes d'éther qui se dissolvent dans l'aniline et la ramènent à la surface. On la décante, on la laisse séjourner sur du chlorure de calcium, et enfin on la distille. Une seule rectification suffit pour l'obtenir parfaitement pure.

Ce qui reste dans la cornue contient encore de l'aniline sous la forme d'acétate. Pour l'isoler, on la lave à l'eau acidulée, puis on évapore à sec la liqueur filtrée. Le résidu de l'évaporation est mêlé avec de la chaux et chauffé dans une cornue en grès au col de laquelle sera adapté un récipient. On peut rectifier l'aniline ainsi obtenue avec celle qui provient de la première opération.

Gerhardt fait observer que l'opération réussit toujours mieux quand on n'opère pas sur de grandes quantités de nitrobenzine à la fois.

De tous les procédés de laboratoire pour préparer l'aniline, celui de M. Bechamp est le plus commode et incontestablement le plus économique.

Un kilogramme de nitrobenzine peut produire 750 grammes d'aniline.

Voici la théorie de ce procédé :

$$\underbrace{C^{12}H^5AzO^4}_{\text{Nitrobenzine.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} + \underbrace{4Fe}_{\text{Fer.}} = \underbrace{2Fe^2O^3}_{\text{Sesquioxyde de fer.}} + \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}}$$

c. *Par le procédé de M. Hofmann.* Ce procédé n'est pas fondé sur des réactions. Il ne s'agit ici que de séparer l'aniline des substances qui l'accompagnent lorsqu'elle prend naissance pendant la distillation du goudron. Nous en parlons, attendu que ce procédé a un caractère plus industriel que tous ceux qui sont fondés sur des réactions chimiques.

Nous avons vu (1029) qu'en soumettant à une distillation fractionnée de l'huile de goudron, tout ce qui passe vers 182° est de l'aniline qui, bien qu'impure, ne sert pas moins à quelques préparations industrielles. Pour extraire l'aniline de l'huile de goudron, sans avoir recours à la distillation fractionnée, on agite l'huile brute avec de l'acide chlorhydrique ; la liqueur clarifiée par le repos est évaporée jusqu'à ce qu'elle dégage des vapeurs piquantes. On la filtre, puis on la traite par la potasse caustique ou par un lait de chaux qui précipite un mélange d'aniline et de quinoléine fortement coloré par des huiles neutres empyreumatiques. Pour purifier ce mélange, on le dissout dans l'éther et on y ajoute de l'acide chlorhydrique qui sépare immédiatement la masse en deux couches, dont l'inférieure est une dissolution acide des deux alcaloïdes, et la couche supérieure est une dissolution éthérée des huiles colorantes empyreumatiques. On décante la liqueur acide et on la décompose par la potasse caustique ; les deux alcaloïdes mis en liberté peuvent alors être séparés par la distillation, leurs points respectifs d'ébullition étant très-différents. Si on recueille les produits qui distillent dans trois récipients différents, on trouve de l'aniline pure dans le récipient intermédiaire.

1132. **Propriétés de l'aniline.** — L'*aniline* (*kyanol, phénylamine, phényl-ammoniaque, amide phénique, benzidam*), découverte en 1826 par Unverdorben, qui l'appela *cristallin*, est un liquide incolore ayant une odeur vineuse agréable et une saveur brûlante. Sa densité est 1,28 ; elle conserve sa fluidité à — 20° et bout à 182° ; elle est peu soluble dans l'eau, et soluble en toute proportion dans l'alcool et l'éther. La densité de sa vapeur est de 3,219. Elle coagule l'albumine, ne ramène pas au bleu la teinture de tournesol rougie par les acides, mais verdit le sirop de dahlia.

L'aniline a la propriété caractéristique de bleuir les dissolutions des hypochlorites alcalins ; elle se combine avec les acides et

forme des sels cristallisés, qui jouissent de toutes les propriétés chimiques des sels ammoniacaux; soumise à l'action des corps halogènes et à celle de l'acide azotique, elle échange une partie de son hydrogène pour une quantité équivalente de chlore, de brôme, d'iode, d'hypoazotide; à mesure que la substitution avance dans la molécule, la faculté alcaloïdique de celle-ci diminue. L'aniline se combine directement avec le cyanogène sans perdre aucune de ses propriétés chimiques essentielles; le nouveau composé porte le nom de *cyaniline* ($C^{14}H^7Az^2$). Dissoute dans l'éther et soumise à l'action du *chlorure de cyanogène*, sous l'influence d'une basse température, elle engendre de la *cyananilide* ($C^2Az,C^{12}H^6Az$), et, si le chlorure de cyanogène agit directement et à la température ordinaire sur l'aniline, il se forme de la *mélaniline* ($C^{26}H^{13}Az^3$), corps à constitution très-complexe et dont les métamorphoses ne peuvent être étudiées ici.

Les radicaux alcooliques (*éthyle, méthyle*, etc., etc.), aussi bien que les radicaux acides (*acétyle, benzoïle*), peuvent remplacer une molécule d'hydrogène dans l'aniline et former des composés entièrement semblables à ceux que produit l'ammoniaque sous l'influence des mêmes agents.

Les réactions auxquelles peut donner lieu l'aniline sont trop nombreuses pour trouver place dans les limites d'une leçon. Leur histoire appartient aux traités généraux.

1133. **Applications de l'aniline.** — Depuis quelque temps, l'industrie des toiles peintes possède trois magnifiques matières colorantes, une bleue, une violette, et l'autre rouge, toutes préparées avec l'aniline par divers procédés souvent brevetés et presque toujours entourés de mystère.

a. Couleur bleue (*bleu de Paris*). Si l'on chauffe pendant 30 heures en un vase hermétiquement clos, 9 parties de bichlorure d'étain anhydre et 16 parties d'aniline du commerce, sans dépasser la température de 180°, il se forme une substance d'un bleu très-vif soluble dans l'eau, et qui est susceptible de se fixer sur les tissus, en leur communiquant une nuance bleue éclatante. (PERSOZ, DE LUYNES, SALVETAT.)

b. Couleur violette (*aniléine, harmeline, indisine*). On se procure d'abord de l'hydrochlorate d'aniline en versant peu à peu 250 grammes d'aniline rectifiée dans 125 grammes d'acide chlorhydrique du commerce. On dissout 100 grammes de ce chlorure dans deux litres d'eau bouillante, puis on filtre pour séparer l'excédant d'aniline; on ajoute à la liqueur filtrée encore 3 litres

d'eau froide, et on y verse peu à peu et en remuant sans cesse 300 c. c. de dissolution d'hypochlorite de chaux, marquant 8° Baumé, étendus de 4 litres d'eau froide. La liqueur devient d'abord bleue, plus tard violette, et, abandonnée au repos pendant 12 heures, donne lieu à un dépôt formé de principe violet et de résine qui adhère fortement aux parois du récipient. Pour isoler l'un et éliminer l'autre, on décante l'eau qui surnage et qui est très-colorée, on verse dans le récipient 5 litres d'eau à 62° centigrades, un litre d'alcool à 36° Cartier et l'on entretient cette même température pendant une demi-heure, et on filtre. Toute la matière colorante se trouve dissoute dans l'eau alcoolisée, et point la résine.

Pour purifier davantage la substance violette, on verse dans la liqueur alcoolisée qui la tient en dissolution un peu de soude ou de potasse caustique jusqu'à décoloration de la masse. Il se forme ainsi un précipité qu'on réunit sur un filtre et qu'on lave à l'eau froide. Le filtre convenablement lavé est mis, avec son contenu, en digestion dans l'eau alcoolisée par 50 0/0 d'alcool, et on fait bouillir pendant quelques minutes.

(Beale et Kerkham.)

Voilà pour la préparation du liquide colorant. Voici pour son application : on peut suivre deux procédés, l'un qui consiste à mordancer la toile avec de l'albumine et à teindre dans un bain bouillant et convenablement étendu, puis, pour blanchir, on passe au chlore et à la vapeur.

Dans l'autre procédé, on dissout, au moyen d'une ébullition prolongée pendant une demi-heure, la matière dans de l'eau contenant $\frac{1}{11}$ de son volume d'alcool, puis on épaissit cette liqueur avec de la gomme et de l'albumine, on passe à la vapeur, et finalement on lave.

c. *Couleur rouge* (*azaléine*, *rubine*, *fuchsine*). Dans un ballon d'une contenance triple, on met 200 grammes d'aniline rectifiée, 150 grammes d'une dissolution d'azotate de peroxyde de mercure à 73° Baumé, 1000 grammes d'acide nitrique à 36° du pèse-acides, et 500 grammes de mercure. Une réaction s'opère qui dégage assez de chaleur; néanmoins, on chauffe le ballon dans un bain de sable jusqu'à ce que le point d'ébullition du liquide soit devenu constant, ce qui arrive à 200° centigrades, c'est-à-dire lorsque la nuance rouge de la masse a pris toute son intensité.

(Gerber-Keller.)

Quand on veut teindre de la toile préalablement albuminée

on n'a qu'à étendre le liquide précédent avec de l'eau pure et simple, et, si l'on veut appliquer directement la couleur par le vaporisage, on ajoute à l'eau 25 0/0 de glycérine, de l'albumine et de la gomme.

1133 *bis*. **Nature des substances colorantes précédentes.** — Il n'y a guère de matière organique incolore, avec laquelle on ait pu préparer autant de substances colorantes qu'avec l'aniline. En effet, au moyen de cet alcaloïde, on a produit jusqu'ici :

1° Plusieurs violets ;
2° Plusieurs rouges;
3° Un brun ;
4° Un bleu ;
5° Un vert ;
6° Un jaune (l'acide carbazotique).

A l'exception de ce dernier produit, le mode de formation de tous les autres paraît généralement douteux. Ainsi, pour les violets et les bleus, on voit presque toujours intervenir des agents d'oxydation. Mais il y a des cas où l'action oxydante n'existe nullement, ce qui force à admettre une non-identité de composition chimique entre ces différents produits, et que plusieurs d'entre eux sont le résultat de l'oxydation de l'aniline, tandis que d'autres dérivent sans doute de l'aniline, mais non pas par voie d'oxydation.

D'après M. Willen, la composition du violet d'aniline serait représentée par la formule $C^{36}H^{17}Az^{2}O^{2}$, formule qui serait justifiée par la réaction suivante :

$$\underbrace{3(C^{12}H^{7}Az)}_{\text{Aniline.}} + 6O = 4HO + \underbrace{C^{36}H^{17}Az^{2}O^{2}}_{\text{Violet d'aniline.}}$$

M. Scheurer-Kestner donne une autre formule et une autre théorie. Il admet que l'aniline, en s'oxydant, élimine de l'eau et de l'ammoniaque.

$$5(C^{12}H^{7}Az) + 8O = 2(\underbrace{C^{30}H^{14}Az^{2}O^{2}}_{\text{Violet d'aniline.}}) + AzH^{3} + 4HO$$

Il est possible que ces deux chimistes n'aient pas analysé des substances identiques.

Quoi qu'il en soit, voici les caractères du violet d'aniline, que les chimistes considèrent comme à l'état pur.

Le violet d'aniline, ou l'anliléine, ou l'indisine sèche, est verte

et rappelle, par ses reflets, les ailes des cantharides; elle colore l'eau en violet intense, quoiqu'elle y soit peu soluble : plusieurs sels, et entre autres le carbonate de soude, la précipitent de sa solution aqueuse. Ses meilleurs dissolvants sont l'alcool, l'acide acétique, la glycérine, l'esprit-de-bois, l'acétone, l'aniline, l'acide tartrique. Elle résiste aux agents réducteurs; en solution acétique et traitée par PbO^2, l'aniléine se détruit, en donnant une dissolution rouge.

La réaction caractéristique de l'aniléine est de virer au bleu par les acides hydrochlorique et sulfurique concentrés, et de redevenir violette par suite d'une addition d'eau.

Nous avons dit que l'aniléine résiste aux agents réducteurs, cependant MM. Persoz, de Luynes et Salvetat, assimilent l'aniléine à l'indigo, car, disent-ils, on peut réaliser sur elle tous les phénomènes de réduction et d'oxydation qu'on obtient si facilement avec l'indigo : aussi proposent-ils de l'appeler exclusivement *indisine*, pour rappeler ses analogies avec l'indigo.

Cette opinion si opposée à celle d'autres chimistes est une preuve de plus, que sous les mêmes apparences, il peut se cacher des aniléines différentes.

Aussi, M. Kopp, après avoir étudié tout ce qui a été publié sur ce sujet, conclut-il que les violets d'aniline les mieux caractérisés connus jusqu'ici sont :

1° L'*indisine* (aniléine) qui a la propriété de virer au bleu par les acides concentrés, tandis que la nuance violette est rétablie par addition d'eau.

2° Le *violet d'aniline* qui accompagne le rouge d'aniline, dans le procédé de M. Gerber-Keller. Ce violet se caractérise parce qu'il ne vire pas au bleu par l'action des acides concentrés, et parce qu'il a peu d'affinité pour les mordants et les tissus.

3° Le *violet d'aniline obtenu par l'action du prussiate rouge de potasse sur l'aniline* : ce violet se rapproche des bleus d'aniline parce qu'il a la propriété de virer au verdâtre par les acides, et au bleu par les alcalis.

4° Un *violet d'aniline chloré* découvert par M. Willen.

5° Enfin les *violets obtenus par l'action de corps non oxygénés*.

Il existe peut-être moins d'incertitude au sujet du rouge d'aniline, grâce aux travaux récents de M. Hofmann.

En voyant la diversité des agents susceptibles de modifier l'aniline de manière à obtenir des produits rouges de caractères divers, on s'était arrêté à l'idée qu'il devait exister des *fuchsines*

non oxygénées et des *fuchsines oxygénées*. Une fois engagé dans cet ordre d'idées, on s'est trouvé parfois en désaccord avec les analyses, et l'on a dû avoir recours à des hypothèses pour expliquer la dérivation et la composition des fuchsines non oxygénées.

Quant aux fuchsines oxygénées, les chimistes ne se sont pas trouvés toujours d'accord. Ainsi M. Bechamp assigne à la fuchsine, qu'il prépare en faisant agir l'eau sur la fuchsine non oxygénée, la formule $C^{24}H^{10}Az^2O^2$, dont la filiation avec l'aniline $C^{12}H^7Az$ est facile à saisir.

Mais M. Kopp, en analysant le rouge d'aniline obtenu par l'action de l'acide azotique sur un excès de cet alcaloïde est arrivé à la formule $C^{36}H^{20}Az^4O^4$.

Un travail de M. Hofmann, nous l'avons déjà dit, est venu jeter un jour inattendu sur ces questions.

Dès 1858, M. Hofmann en soumettant l'aniline à l'action du tétrachlorure de carbone obtint un alcaloïde, qu'il considéra comme étant formé de 3 molécules d'aniline réunies par le carbone substitué à l'hydrogène, et avec cette base, qu'il appela *carbotriphényltriamine* ($C^{38}H^{17}Az^3$), il obtint une substance d'un cramoisi magnifique. Une pareille observation faite par un pareil chimiste ne put pas passer inaperçue des industriels, qui bientôt découvrirent de nouveaux moyens de préparer en grand la substance colorante découverte par M. Hofmann, substance qu'ils nommèrent *fuchsine, magenta, azaléine*, etc., etc., et que le chimiste qui le premier l'a observée nomme *rosaniline*, pour rappeler l'origine de cette substance.

Nous ne pouvons reproduire ici en détail les expériences de M. Hofmann, qu'on trouve insérées dans le tome LXV, p. 207 de la 3e série des *Annales de Chimie et de Physique*, mais nous les résumerons en disant que les différents rouges d'aniline commerciaux ramenés à leur plus grand état de pureté ne sont autre chose que des sels à base de rosaniline, dont la différence des caractères tient à la différence de l'acide du sel ; que la rosaniline est un alcaloïde parfaitement cristallisable, qui, en sortant de ses combinaisons est incolore, mais devient rose, et puis se fonce de plus en plus par l'action de l'air, sans changer ni de composition ni de poids.

La composition de la rosaniline lui assigne la formule $C^{40}H^{19}Az^3,H^2O^2$, et la manière de se comporter avec les acides en fait une *triamine*, c'est-à-dire une base alcaloïde pouvant se combiner avec une, deux, ou trois molécules acides.

La rosaniline est peu soluble dans l'eau et assez soluble dans l'alcool auquel elle communique une couleur rouge foncée : elle est insoluble dans l'éther. Privée de son eau hygroscopique, la rosaniline peut être chauffée jusqu'à 130° sans changer de poids. Soumise à l'action des agents réducteurs, tels que l'hydrogène à l'état naissant ou l'hydrogène sulfuré, elle perd 2 molécules d'oxygène, et passe à l'état d'une nouvelle triamine, la *leucaniline*, corps cristallisable d'abord incolore, qui se colore ensuite par l'action de l'air, en passant de nouveau à l'état de rosaniline par l'action des corps oxydants. Cette réaction fait de la rosaniline un corps semblable à l'indigo : en effet

Rosaniline anhydre.	$= C^{40}H^{19}Az^3$	Indigo bleu........	$= C^{16}H^5AzO^2$
Leucaniline..........	$= C^{40}H^{21}Az^3$	Indigo blanc........	$= C^{16}H^6AzO^2$

Comme, de tous les produits du commerce, l'acétate de rosaniline est celui qui, par la beauté et la netteté de ses formes, paraît offrir le plus de garantie de pureté, c'est de ce composé que M. Hofmann a tiré la rosaniline, en en décomposant la solution bouillante par un grand excès d'ammoniaque. Il se forme d'abord un précipité cristallin d'une couleur rougeâtre, qui est la rosaniline à l'état d'assez grande pureté, mais le liquide séparé du précipité laisse déposer par le refroidissement des aiguilles et tablettes cristallines parfaitement blanches de rosaniline très-pure.

Il était encore réservé à M. Hofmann l'honneur de répandre de la lumière sur la nature du bleu d'aniline.

La transformation du rouge en bleu d'aniline, indiquée pour la première fois par MM. Girard et de Lair, se réalise essentiellement quand on traite à chaud un sel de rosaniline, et notamment de l'acétate ou du benzoate, par de l'aniline, ou bien de l'acétate ou du benzoate ou tout autre sel d'aniline par de la rosaniline. Dans cette action, il se dégage beaucoup d'ammoniaque, et le produit est toujours un sel dans lequel se trouve de la rosaniline, modifiée par substitution de 3 molécules de phényle à 3 molécules d'hydrogène. En d'autres termes le bleu d'aniline est un sel à base de *rosaniline triphénylique*.

Voici la réaction telle que l'a formulée M. Hoffmann, en étudiant l'action de l'aniline sur le chlorhydrate de rosaniline :

$$\underbrace{C^{40}H^{19}Az^3,HCl}_{\text{Chlorhydrate de rosaniline.}} + \underbrace{3C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} = \underbrace{C^{40}H^{16}(C^{12}H^5)^3Az^3,HCl}_{\text{Chlorhydrate de rosaniline triphénylique.}} + \underbrace{3H^3Az}_{\text{Ammoniaque.}}$$

Il est à remarquer que la rosaniline triphénylique, à l'état libre, est incolore, comme l'est la rosaniline, particularité qui met en plus grand relief le lien qui réunit ces deux bases.

Pour rendre libre la base des sels bleus d'aniline, il suffit de les dissoudre dans de l'alcool ammoniacal. L'ammoniaque met en liberté la rosaniline triphénylique qui, sous la forme d'une masse blanche caillebottée, se réunit à la surface du liquide. Pendant les opérations du lavage, et surtout de la dessiccation, même dans le vide, la masse blanche acquiert peu à peu une nuance bleuâtre, et dès qu'elle a été exposée à 100°, elle prend une coloration brun foncé qu'elle retient après le refroidissement.

Dans cet état, sa composition est représentée par la formule $C^{40}H^{16}(C^{12}H^5)^3Az^3,2HO$.

On voit donc que la base des sels bleus se sépare des combinaisons salines à l'état d'hydrate, exactement comme la base des sels rouges.

M. Hoffmann a tenté d'introduire de l'éthyle à la place de phényle dans la rosaniline, en soumettant cette base à l'action de l'iodure d'éthyle : il a été assez heureux pour obtenir un produit d'un bleu magnifique, qui, au lieu d'être un hydroiodate de rosaniline triéthylique, est de l'iodéthylate de cette base.

$$C^{40}H^{16}(C^4H^5)^3Az^3,C^4H^5I,$$

c'est-à-dire une combinaison d'iodure d'éthyle et de rosaniline triéthylique. Il est inutile de dire que le méthyle et l'amyle se comportent comme l'éthyle et donnent naissance, à leur tour, à des produits colorants qu'un jour peut-être l'industrie saura utiliser.

Quelque grande que soit la lumière que M. Hoffmann a répandue sur la filiation, la nature et la composition des produits colorants de l'aniline, un certain doute néanmoins plane encore sur la théorie de leur production.

Les industriels avaient déjà remarqué, et M. Hoffmann l'a constaté, qu'avec de l'aniline chimiquement pure, on ne peut pas obtenir de rosaniline au moyen de l'acide arsénieux ou du bichlorure d'étain ; d'où la conclusion que l'aniline du commerce renferme une base inconnue, qui joue un rôle dans la formation du rouge, ou bien un isomère de l'aniline. Quoi qu'il en soit, il est certain qu'avec de l'aniline pure bouillant à 182° il est impossible d'obtenir du rouge, et c'est pourquoi l'in-

dustrie n'emploie jamais que de l'aniline ayant un point d'ébullition supérieur à 182°. Mais l'aniline qui est dans ce cas, renferme de la *toluidine* ($C^{14}H^9Az$) qui est loin d'être un isomère de l'aniline. Cette base serait-elle pour quelque chose dans la formation des substances splendidement colorantes tirées de l'aniline du commerce ?

ALCALOÏDES NON OXYGÉNÉS DÉRIVANT DE L'AMMONIAQUE OU AMMONIAQUES COMPOSÉES.

1134. Préparation des ammoniaques composées. — *a. Procédé de M. Wurtz.* Lorsqu'on distille un mélange de cyanate de potasse et de sulfométhylate, ou de sulfovinate, ou de sulfoamylate de la même base, on obtient l'éther cyanique de l'esprit-de-bois, ou de l'alcool, ou de l'huile de pomme de terre.

KO,CyO	+	$C^2H^3O,KO,2SO^3$	=	C^2H^3O,CyO	+	$2KO,SO^3$
Cyanate de potasse.		Sulfométhylate de potasse.		Éther cyanique de l'esprit de bois.		Sulfate de potasse.
KO,CyO	+	$C^4H^5O,KO,2SO^3$	=	C^4H^5O,CyO	+	$2KO,SO^3$
Cyanate de potasse.		Sulfovinate de potasse.		Éther cyanique de l'alcool.		Sulfate de potasse.
KO,CyO	+	$C^8H^9O,KO,2SO^3$	=	C^8H^9O,CyO	+	$2KO,SO^3$
Cyanate de potasse.		Sulfobutyrate de potasse.		Éther cyanique de l'alcool butyrique.		Sulfate de potasse.
KO,CyO	+	$C^{10}H^{11}O,KO,2SO^3$	=	$C^{10}H^{11}O,CyO$	+	$2KO,SO^3$
Cyanate de potasse.		Sulfoamylate de potasse.		Éther cyanique de l'huile de pomme de terre.		Sulfate de potasse.

Ces éthers, traités par la potasse, ne se décomposent point comme les éthers ordinaires, mais ils donnent naissance à du carbonate de potasse et à des alcaloïdes volatils : avec le sulfométhylate de potasse, on a la *méthylamine* (C^2H^5Az) ; avec le sulfovinate, l'*éthylamine* (C^4H^7Az) ; avec le sulfobutyrate, la *butyramine* ($C^8H^{11}Az$) ; avec le sulfoamylate, l'*amylamine* ($C^{10}H^{13}Az$).

Pour bien comprendre la génération de ces bases, il faut se souvenir de l'instabilité de l'acide cyanique (260 et 261). Nous n'avons pas oublié que, lorsqu'on met une dissolution de potasse en contact avec cet acide, il se forme du carbonate de potasse et de l'ammoniaque :

$$\underbrace{C^2AzO,HO}_{\text{Acide cyanique.}} + \underbrace{2KO}_{\text{Potasse.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{2KO,CO^2}_{\text{Carbonate de potasse.}} + \underbrace{H^3Az}_{\text{Ammoniaque.}}$$

Le même phénomène se présente lorsque la potasse dissoute agit sur les éthers cyaniques, à cela près que l'ammoniaque se combine avec l'hydrogène carboné (méthylique, éthylique, butyrique, amylique) qui se trouve dans l'éther. Ainsi :

$$\underbrace{C^2H^3O,C^2AzO}_{\substack{\text{Éther cyanique de}\\ \text{l'esprit de bois}\\ \text{(alcool méthylique).}}} + \underbrace{2KO}_{\text{Potasse.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{2KO,CO^2}_{\substack{\text{Carbonate de}\\ \text{potasse.}}} + \underbrace{C^2H^5Az}_{\text{Méthylamine.}}$$

$$\underbrace{C^4H^5O,C^2AzO}_{\substack{\text{Éther cyanique de}\\ \text{l'alcool ordinaire.}\\ \text{(alcool éthylique).}}} + \underbrace{2KO}_{\text{Potasse.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{2KO,CO^2}_{\substack{\text{Carbonate de}\\ \text{potasse.}}} + \underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Éthylamine.}}$$

$$\underbrace{C^8H^9O,C^2AzO}_{\substack{\text{Éther cyanique de}\\ \text{l'alcool butyrique.}}} + \underbrace{2KO}_{\text{Potasse.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{2KO,CO^2}_{\substack{\text{Carbonate de}\\ \text{potasse.}}} + \underbrace{C^8H^{11}Az}_{\text{Butyramine.}}$$

$$\underbrace{C^{10}H^{11}O,C^2AzO}_{\substack{\text{Éther cyaniq. de l'huile}\\ \text{de pommes de terre}\\ \text{(alcool amylique).}}} + \underbrace{2KO}_{\text{Potasse.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{2KO,CO^2}_{\substack{\text{Carbonate de}\\ \text{potasse.}}} + \underbrace{C^{10}H^{13}Az}_{\text{Amylamine.}}$$

Les formules de ces quatre alcaloïdes représentent de l'ammoniaque, plus l'hydrogène carboné d'un des quatre alcools. En effet,

$$\text{Méthylamine......}\quad C^2H^5Az = \left\{\begin{matrix} AzH^3 \\ H^2C^2 \end{matrix}\right.$$

$$\text{Éthylamine......}\quad C^4H^7Az = \left\{\begin{matrix} AzH^3 \\ H^4C^4 \end{matrix}\right.$$

$$\text{Butyramine......}\quad C^8H^{11}Az = \left\{\begin{matrix} AzH^3 \\ H^8C^8 \end{matrix}\right.$$

$$\text{Amylamine......}\quad C^{10}H^{13}Az = \left\{\begin{matrix} AzH^3 \\ H^{10}C^{10} \end{matrix}\right.$$

Ces faits observés par M. Wurtz constituent une des plus belles découvertes de la chimie moderne.

Ainsi, tout alcool donnant un *sulfovinate* donnera aussi un *éther cyanique* et un *alcaloïde* analogue aux *ammoniaques composées* précédentes.

Voilà le caractère de généralité dont est empreint le procédé de M. Wurtz.

b. Procédé de M. Clermont. Toutes les fois que l'on fait chauffer en vase clos une dissolution alcoolique d'ammoniaque et d'un

éther composé à acide minéral, il se forme un alcaloïde qui renferme les éléments de l'ammoniaque et de l'hydrogène carboné de l'éther composé. M. de Clermont fit le premier cette observation en 1855 pour le cas particulier de l'éther phosphorique, et M. Juncadella l'étendit, en 1859, aux éthers composés de l'acide azotique ; cependant, dès 1853, M. Berthelot avait obtenu des ammoniaques composées en chauffant à 250°, dans des tubes scellés à la lampe, des dissolutions alcooliques ammoniacales de sels-vinates à base de chaux. La première indication de ce procédé général de préparation des alcaloïdes artificiels comparables à l'ammoniaque remonte donc à 1853 et appartient à M. Berthelot.

c. Procédé de M. Hofmann. Quand on sature de gaz ammoniac sec une dissolution alcoolique et chaude d'un bromure ou d'un iodure à radical alcoolique (éthers halogènes, méthyliques, éthyliques, amyliques, etc., etc.), l'ammoniaque s'empare de l'hydrogène carboné de l'éther et devient une ammoniaque composée qui, étant combinée avec le brome ou l'iode, n'aura plus qu'à être traitée par de la potasse pour devenir libre.

d. Par le procédé de M. Mendius. Toute dissolution d'un nitrile ou cyanure à radical alcoolique, étant additionnée d'acide sulfurique, et puis mise en contact avec le zinc, absorbe de l'hydrogène à l'état naissant et se transforme en une ammoniaque composée, par suite de la réaction suivante.

$$\underbrace{C^2H^{2n-1}Az}_{\text{Nitryle.}} + H^4 = \underbrace{(C^{2n}H^{2n+1})H^2Az}_{\text{Ammoniaque composée.}}$$

Pour obtenir le plus de produit possible, on distille une grande partie du premier liquide dès que la réaction est terminée, ensuite on ajoute de l'acide sulfurique à la liqueur distillée et on la met de nouveau en contact avec du zinc. L'ammoniaque composée se trouve dans les liqueurs à l'état de sulfate.

Avec le cyanure d'éthyle on a la propylamine, avec le cyanure de propionyle on a la butyramine, etc., etc.

1135. **Caractères généraux des alcaloïdes artificiels découverts par M. Wurtz.** — En outre de la volatilité et des caractères propres à tous les alcaloïdes (1115), les ammoniaques composées de M. Wurtz ont la propriété de s'assimiler les hydrogène-carbonés des éthers halogènes dont elles subiront l'action dans des circonstances déterminées. De plus, traitées par de

l'acide nitreux, elles dégagent de l'azote et donnent naissance à l'éther nitreux de l'alcool auquel correspond l'hydrogène carboné de l'alcaloïde (HOFMANN). Ainsi avec l'éthylamine on a de l'éther nitreux ordinaire :

$$\underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Éthylamine.}} + \underbrace{2AzO^3}_{\text{Acide nitreux.}} = \underbrace{C^4H^5O,AzO^3}_{\text{Nitrite d'éthyle ou éther nitreux.}} + 2Az + 2HO$$

Nous décrirons maintenant la préparation d'une ammoniaque composée, telle que l'*éthylamine*, par exemple, qui, de tous les alcaloïdes artificiels, est le plus facile à obtenir, et se forme dans une foule de réactions ; nous remarquerons que de même que l'éthylamine prend naissance très-souvent entre les mains du chimiste, de même la propylamine est très-souvent rencontrée dans la nature. Aussi l'a-t-on constatée dans l'huile de foie de morue, dans l'urine de l'homme, dans la saumure des harengs, dans la carie du blé, dans le seigle ergoté, dans les fleurs du *pyrus communis*, des *cratægus monogyna* et *oxyacantha*, du *sorbus aucuparia*, et dans le *chenopodium vulgare*.

ÉTHYLAMINE.

C^4H^7Az = 45 ou 562,5.

On peut se procurer de l'éthylamine de plusieurs manières : voici le procédé dont se servit M. Wurtz pour découvrir cet alcaloïde :

1136. **Préparation de l'éthylamine.** — On fait bouillir dans un appareil distillatoire l'éther cyanique (C^4H^5O,CyO), ou cyanurique [$(C^4H^5O)^3,Cy^3O^3$] avec un excès de potasse, et on dirige les vapeurs dans un récipient contenant un peu d'eau refroidie. Lorsqu'on juge que l'expérience est terminée, on sature l'eau du récipient avec de l'acide chlorhydrique, puis on la soumet à l'évaporation. On obtient ainsi le *chlorhydrate d'éthylamine* (C^4H^7Az,HCl) que l'on purifie, en le faisant cristalliser dans l'alcool absolu.

On mêle une partie de chlorhydrate d'éthylamine bien sec avec deux parties de chaux vive, et on introduit le mélange dans un tube fermé par un bout, et assez long pour que la matière n'en remplisse que la moitié ; l'autre moitié doit contenir de la potasse caustique concassée. On adapte à cet appareil un tube de dégagement, qui doit communiquer avec un matras entouré

d'un mélange réfrigérant. En chauffant peu à peu la portion du tube qui renferme le mélange, l'éthylamine devient libre et va se condenser dans le récipient.

M. Hofmann obtient cet alcaloïde, en mêlant de l'iodure d'éthyle avec son volume d'alcool absolu, et en faisant passer de l'ammoniaque sèche dans la liqueur maintenue en légère ébullition. Comme la chaleur volatilise de la matière, il dispose l'appareil de manière que les vapeurs se condensent et retombent dans le récipient (*fig.* 230). Après le refroidissement de la liqueur, il continue encore d'y faire passer de l'ammoniaque pendant quelque temps, puis il l'abandonne plusieurs jours dans un flacon bouché. Quand la liqueur n'est plus troublée par l'eau, il l'évapore au bain-marie, et il introduit le résidu salin dans un ballon muni d'un tube de dégagement et d'un entonnoir à longue tige plongeante. Il verse par cet entonnoir une dissolution concentrée de potasse, il chauffe doucement et reçoit dans l'eau l'éthylamine gazeuse. Quand il veut l'alcaloïde à l'état anhydre, il en dirige la vapeur à travers un tube en U rempli de fragments de potasse caustique, et la condense ensuite dans un tube refroidi par un mélange de glace et de sel marin, tube qu'il scelle à la lampe.

On peut aussi se procurer de l'éthylamine en traitant le *sulfoéthamate d'ammoniaque* d'abord par de l'oxyde de plomb et ensuite par de la potasse (Strecker), ou bien en décomposant l'*urée propionique* par des alcalis (Wurtz); ou bien en chauffant avec de la chaux le *sulfite d'aldéhyde-ammoniaque* (Gœssmann), etc., etc.

1137. **Propriétés de l'éthylamine.** — L'éthylamine est un liquide incolore, dont l'odeur pénétrante rappelle celle de l'ammoniaque. Sa densité à 8° est de 0,6964. Elle se dissout en toute proportion dans l'eau, a une forte réaction alcaline, désorganise la peau avec autant d'énergie que la potasse, et bout à 18°,7; sa vapeur est inflammable, brûle avec une flamme bleuâtre et a pour densité 1,57. Sa grande volatilité, son odeur et ses réactions la rapprochent tellement de l'ammoniaque que beaucoup de chimistes l'auront vue avant M. Wurtz sans la reconnaître. Effectivement l'éthylamine répand des fumées lorsqu'on approche d'elle une baguette mouillée d'acide chlorhydrique; elle dissout les oxydes de zinc et de cuivre, en formant avec ce dernier une liqueur bleue foncée. Les sels éthylamiques ont le même aspect que les sels ammoniacaux et donnent lieu à des réactions semblables. La dissolution aqueuse d'éthylamine trouble immédiatement l'éther oxalique et y détermine la formation d'un dépôt

que l'on prendrait pour de l'*oxamide*, s'il n'était formé de petits cristaux aiguillés (929) d'*oxathylamide*, dont la composition correspond à celle de l'oxamide. Enfin, l'éthylamine agit identiquement comme l'ammoniaque sur l'économie animale.

La seule réaction caractéristique qui sert à distinguer l'éthylamine de l'ammoniaque est celle de dissoudre l'alumine. Quand on verse de l'éthylamine dans une dissolution aluminique, il se produit un dépôt floconneux qu'un excès de réactif fait disparaître. L'éthylamine pourrait donc servir à séparer l'alumine de l'oxyde de fer.

ALCALOÏDES ARTIFICIELS DÉRIVÉS DES AMMONIAQUES COMPOSÉES.

1138. **Généralités sur les alcaloïdes dérivés des ammoniaques composées, de M. Wurtz.** — M. Hofmann, en approfondissant l'étude des alcaloïdes artificiels découverts par M. Wurtz, est parvenu à découvrir à son tour une multitude d'autres alcaloïdes tout aussi intéressants. Les principaux agents, dont s'est servi ce chimiste, sont certains éthers haloïdes.

Lorsqu'on met une ammoniaque composée en contact avec de l'éther bromhydrique, il se forme des bromhydrates dont la base renferme tout à la fois les éléments de l'ammoniaque composée et ceux de l'hydrogène carboné de l'éther haloïde qui a servi à l'expérience. Par exemple, en opérant sur de l'éthylamine, on obtient le *bromhydrate de diéthylamine* ($C^8H^{11}Az,HBr$). Voici de quelle manière on peut interpréter cette réaction :

$$\underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Éthylamine.}} + \underbrace{C^4H^5Br}_{\text{Éther bromhydrique.}} = \underbrace{C^8H^{11}Az,HBr}_{\text{Bromhydrate de diéthylamine}}$$

Ce nouveau sel traité par la potasse met en liberté la *diéthylamine* ($C^8H^{11}Az$). Si l'on avait opéré avec de la méthylamine, de la butyramine, de l'amylamine, etc., etc., on aurait obtenu :

L'éthyméthylamine .... $= C^6H^9Az$
L'éthybutyramine........... $= C^{12}H^{15}Az$
L'éthyamylamine .... $= C^{14}H^{17}Az$

Voilà donc une nouvelle série d'alcaloïdes artificiels ; série qui peut devenir très-nombreuse par cela seul qu'elle se rattache à un procédé d'une application générale. On aura donc autant de nouveaux alcaloïdes qu'il y a d'ammoniaques composées, et on en aura encore autant qu'il y aura d'*éthers bromhydriques et iod-*

hydriques. Quel que soit le nombre des alcaloïdes qu'on obtiendra au moyen des éthers bromhydrique et iodhydrique, on est sûr d'en obtenir un nombre égal avec l'éther bromhydrique et iodhydrique de l'esprit-de-bois, de l'huile des pommes de terre, etc.

En suivant le même procédé, et en opérant sur tous les alcaloïdes compris dans cette dernière série, on parvient à obtenir encore une autre série, numériquement égale à la précédente, et dont chaque terme est encore représenté par un nouveau produit. Exemple :

Si l'on chauffe de l'éther bromhydrique avec de la diéthylamine, il se forme un hydrobromate dont la base contient tout à la fois les éléments de l'alcaloïde et les éléments organiques de l'éther employé : en d'autres termes, on a de l'hydrobromate de *triéthylamine* $C^{12}H^{15}Az$, HBr. En opérant avec un éther bromhydrique d'une autre espèce, celui de l'esprit-de-bois par exemple, on obtient l'*hydrobromate d'éthydiméthylamine* $C^{8}H^{11}Az$,HBr.

On voit qu'avec une ammoniaque composée et différentes espèces d'éthers hydrobromiques ou hydroïodiques, ou bien avec le même éther, mais avec différentes espèces d'ammoniaques composées, on peut avoir deux grandes séries d'alcaloïdes artificiels.

Nous devons donc à M. Zinin les alcaloïdes provenant de l'action de certains corps réducteurs sur les carbures d'hydrogène nitrés; à M. Wurtz, les alcaloïdes provenant de l'action de la potasse sur les éthers cyaniques; à M. Hofmann, les alcaloïdes engendrés par l'action de certains éthers haloïdes sur d'autres alcaloïdes d'une constitution plus simple.

ALCALOÏDES ARTIFICIELS PHOSPHORÉS.

Les analogies chimiques qui existent entre l'azote et le phosphore sont si bien établies que naturellement on a dû se demander si l'on n'aurait pas pu préparer des alcaloïdes contenant du phosphore à la place d'azote : on est allé même plus loin, on s'est encore demandé si certaines combinaisons déjà connues de radicaux organiques avec l'arsenic et l'antimoine n'auraient pas été à leur tour des sortes d'alcaloïdes où ces deux substances auraient remplacé l'azote et le phosphore. Faire de pareilles questions c'est reconnaître l'air de famille qui, à différents degrés, existe entre ces quatre corps.

MM. Cahours et Hofmann, par leurs belles recherches publiées

dans le LIe volume des *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, ont élucidé ce sujet d'une manière très-heureuse.

1139. Aperçu historique de la découverte des alcaloïdes artificiels phosphorés. — Dès 1848, M. Paul Thenard avait découvert deux composés dont les fonctions chimiques étaient les mêmes que celles de l'ammoniaque; par conséquent ces deux composés étaient des alcaloïdes qui renfermaient seulement du carbone, de l'hydrogène et du phosphore.

En 1857, lorsque les ammoniaques composées et leurs modifications étaient déjà connues, et lorsque la science possédait en outre un certain nombre de combinaisons organiques renfermant de l'arsenic et de l'antimoine, MM. Cahours et Hofmann entreprirent d'étudier les composés que M. Paul Thenard n'avait qu'entrevus, et bientôt ils imaginèrent une méthode qui était fondée sur l'action réciproque du protochlorure de phosphore et du *zinc-éthyle* ou du *zinc-méthyle* (909), méthode qui leur permit de déterminer non-seulement la composition exacte des combinaisons signalées par M. P. Thenard, mais leurs propriétés, leurs métamorphoses et leurs nombreux dérivés. C'est ainsi que la science possède aujourd'hui

La triéthylphosphine..... .. = $C^{12}H^{15}Ph$
La triméthylphosphine. .... = $C^{6}H^{9}Ph$

corps composés exactement comme la *triéthylamine* ($C^{12}H^{15}Az$) et la *triméthylamine* ($C^{6}H^{9}Az$), dont l'azote aurait été remplacé par du phosphore. Leurs propriétés chimiques, les modifications qu'elles peuvent subir, leurs nombreuses transformations et leurs combinaisons les rangent à côté des ammoniaques composées de M. Wurtz et de M. Hofmann, et témoignent une fois de plus de l'analogie qui existe entre le phosphore et l'azote.

La nature de ces leçons nous dispense d'entrer dans les détails de la préparation, d'ailleurs très-délicate et très-difficile, de ces substances. Nous nous contenterons d'indiquer la théorie de leur production et les principales propriétés de l'une d'elles.

TRIÉTHYLPHOSPHINE.

$C^{12}H^{15}Ph = 118$ ou 1475.

1140. Propriétés de la triéthylphosphine. — La triéthylphosphine est un liquide incolore, transparent, dont la densité est de 0,812 à la température de 15°,5. Cette substance est inso-

luble dans l'eau, mais se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Son odeur pénétrante va jusqu'à produire parfois l'évanouissement; délayée dans beaucoup d'eau, elle rappelle celle de l'hyacinthe. Le point d'ébullition de la triéthylphosphine est 127°,5 sous la pression de $0^m,744$.

Quand on introduit de la triéthylphosphine dans un flacon rempli d'oxygène, il arrive souvent qu'elle s'enflamme. Un mélange de vapeur de triéthylphosphine et d'oxygène est très-détonant.

La triéthylphosphine s'unit au brome et à l'iode avec un tel dégagement de chaleur, qu'il en pourrait résulter l'inflammation de la masse : les produits de la combinaison sont des corps cristallisés.

Quoique la triéthylphosphine possède les caractères d'un alcaloïde, elle n'a pas cependant de réaction alcaline. Nouvellement préparée, elle est complétement neutre, mais après quelques instants d'exposition à l'air elle devient acide, ce qui prouve qu'elle est oxydable. En effet, parmi ses dérivés, MM. Cahours et Hofmann ont signalé le bioxyde ainsi que le bisulfure et le biséléniure de triéthylphosphine.

Cet alcaloïde s'unit lentement aux acides, mais avec un dégagement considérable de chaleur : avec les acides sulfurique et azotique et avec les hydracides halogènes, il forme des composés cristallisés.

Voici la théorie de sa préparation :

$$\underbrace{PhCl^3}_{\text{Protochlorure de phosphore.}} + \underbrace{3C^4H^5Zn}_{\text{Zinc-éthyle.}} = \underbrace{3ZnCl}_{\text{Chlorure de zinc.}} + \underbrace{C^{12}H^{15}Ph}_{\text{Triéthylphosphine.}}$$

PRODUITS ARSÉNIÉS ET ANTIMONIÉS DONT LA COMPOSITION EST SEMBLABLE A CELLE DES ALCALOÏDES PHOSPHORÉS

TRIÉTHYLARSINE (ARSENTRIÉTHYLE).

$C^{12}H^{15}As = 162$ ou 2025.

1141. Propriétés de la triéthylarsine. — MM. Cahours et Hofmann, en faisant agir le *protochlorure d'arsenic* ($AsCl^3$) sur le zinc-éthyle, ont préparé, à un grand état de pureté, le même produit que l'on obtient mêlé à d'autres, en faisant réagir l'éther iodhydrique sur l'arséniure de sodium, et dont la composition

est la même que celle de la *triéthylphosphine*, sauf que le phosphore est remplacé par de l'arsenic. Il est inutile d'ajouter que la théorie de sa formation est identiquement la même que celle de l'alcaloïde phosphoré dont nous venons de parler.

La triéthylarsine est un liquide incolore, fétide, dont la densité est égale à 1,151 ; elle bout à 180°; la densité de sa vapeur est de 5,42 ; elle répand des fumées dès qu'elle est au contact de l'air et elle y brûle lorsqu'on la chauffe.

La triéthylarsine, dissoute dans l'alcool ou l'éther, peut se combiner directement avec l'iode et avec le soufre et former des produits définis. Traitée par l'acide azotique ou l'acide sulfurique, elle s'oxyde aux dépens d'une partie de l'oxygène des acides, en donnant un sulfate ou un azotate dont la base est la triéthylarsine oxydée.

Ne se combinant directement avec les acides qu'à condition d'être oxydée; se comportant à l'égard de ces corps comme une base ordinaire, la triéthylarsine se sépare d'une manière tranchée des alcaloïdes qui ont pour caractère distinctif de former des sels avec les acides, sans en éliminer l'eau de constitution.

TRIÉTHYLSTILBINE (STIBTRIÉTHYLE).

$C^{12}H^{15}Sb = 216$ ou 2700.

1142. **Propriétés de la triéthylstilbine.** — En faisant réagir de l'éther iodhydrique sur un alliage d'antimoine et de potassium (616), on obtient la triéthylstilbine sous la forme d'un liquide incolore très-réfringent, doué d'une odeur d'oignon, ne se solidifiant point lorsqu'on l'expose à — 30°, et qui bout à 158°. Sa densité déterminée à 16° est de 1,324 ; la densité de sa vapeur est de 7,44.

La triéthylstilbine est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et dans l'éther. Exposée au contact de l'air, elle répand d'épaisses fumées blanches et ne tarde pas à s'enflammer.

L'oxygène, le soufre, le chlore, le brôme se combinent directement avec la triéthylstilbine et forment des corps comparables aux bromures, chlorures, sulfures et oxydes métalliques proprement dits; aussi la triéthylstilbine oxydée ($C^{12}H^{15}Sb,O^2$) sature-t-elle deux molécules d'acide normal, d'acide sulfurique par exemple, et forme un sulfate défini ($C^{12}H^{15}SbO^2,2SO^3$) où la triéthylstilbine oxydée tient la place de deux molécules d'eau,

précisément comme les oxydes proprement dits dans les sels ordinaires.

Ainsi que la triéthylarsine, la triéthylstilbine décompose les oxacides et s'empare d'une partie de leur oxygène pour passer à l'état d'oxyde : en un mot, elle a les mêmes propriétés chimiques que la triéthylarsine.

1143. **Considérations sur les alcaloïdes de l'azote et du phosphore et sur les combinaisons correspondantes de l'arsenic et de l'antimoine.** — Voici les idées de MM. Cahours et Hofmann sur ce sujet : quand on compare la composition, le mode de combinaison, les formules et les métamorphoses de la triéthylamine et des composés phosphorés, arséniés et stibiés qu'on vient d'examiner, on ne peut se méprendre sur le parfait parallélisme qui existe entre eux. Cependant, on doit remarquer que les caractères électro-positifs de ces substances croissent en intensité depuis les composés de l'azote jusqu'aux composés de l'antimoine. En effet, la *triéthylamine* ne se combine ni à l'oxygène, ni au chlore, ni au brôme, ni au soufre, etc. ; mais, en revanche, elle se combine directement aux oxacides normaux et aux hydracides ; au contraire, la *triéthylarsine* et la *triéthylstilbine* ne se combinent pas directement aux acides, mais bien à l'oxygène, au soufre, au chlore, au brôme, etc., etc. ; tandis que la *triéthylphosphine*, jouissant pour ainsi dire des propriétés particulières à ces trois corps, forme aussi bien des combinaisons directes avec les acides qu'avec l'oxygène, le chlore, etc., et peut jouer tour à tour le rôle d'alcaloïde, de radical oxydable et problablement de base.

Néanmoins, on ne peut nier que la triéthylphosphine n'ait plus de tendance à se rapprocher des composés correspondants de l'arsenic et de l'antimoine que des composés congénères azotés.

Ceci n'a rien qui doive surprendre, disent MM. Cahours et Hofmann, si l'on considère les analogies qui existent entre le phosphore et l'arsenic dans d'autres directions. Ainsi, le phosphore et l'arsenic forment tous deux des acides polybasiques bien définis. Les acides de l'antimoine ont été encore trop peu étudiés pour qu'on en tire aucune déduction, mais les acides de l'azote sont sans contredit des acides monobasiques. En outre, les poids des équivalents de ces corps sont tels que celui du phosphore se trouve placé entre celui de l'azote et celui de l'arsenic ; on comprend dès lors que les composés phosphorés, de la nature de celui que nous considérons, doivent participer, à certains égards,

des propriétés des combinaisons azotées et des combinaisons arséniées.

Si nous considérons maintenant les combinaisons de l'azote, du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine avec l'hydrogène,

$$H^3Az \ldots \quad H^3Ph \ldots \quad H^3As \ldots \quad H^3Sb$$

nous trouvons que, tandis que l'ammoniaque s'unit à toute sorte d'acides, l'hydrogène phosphoré ne s'unit qu'aux acides hydroïodique et hydrobromique (205), et que les hydrogènes arséniés et antimoniés ne se combinent à aucun acide.

Remplace-t-on l'hydrogène par des groupes hydrocarbonés, dans ces quatre composés, la gradation des propriétés devient moins marquée. Dans la triéthylamine, les propriétés basiques de l'ammoniaque se trouvent conservées avec des intensités au moins égales ; la triéthylphosphine présente des caractères propres aux alcaloïdes, qu'on ne trouve pas à l'hydrogène phosphoré. Enfin, la triéthylarsine et la triéthylstilbine fonctionnent comme de véritables radicaux facilement oxydables, et, par conséquent, sont électro-positifs, propriétés qu'ils partagent, jusqu'à un certain point, avec la triéthylphosphine.

CONSTITUTION DES ALCALOÏDES ARTIFICIELS.

Après avoir considéré tous ces nouveaux produits sous un point de vue purement empirique, nous allons montrer comment on a essayé d'interpréter leur constitution.

1144. Les alcaloïdes artificiels ont la même constitution que l'ammoniaque. — Depuis longtemps M. Liebig a dit que, lorsqu'une molécule d'hydrogène de l'ammoniaque est remplacée par un groupe moléculaire oxygéné, la faculté saturante de l'ammoniaque disparaît, tandis que cette faculté se conserve, au contraire, lorsque la substitution est opérée par un groupe moléculaire non oxygéné.

En adoptant la théorie de l'*éthyle* (839 *bis*), en considérant les éthers composés comme des corps qui renferment ce radical ou un tout autre radical homologue, on peut supposer que les ammoniaques composées, dont le type a été découvert par M. Wurtz, et que les alcaloïdes artificiels découverts par M. Hofmann ne sont que de l'ammoniaque qui a échangé successivement 1, 2, 3 molécules de son hydrogène contre 1, 2, 3 molécules hydrocarbonées.

Ainsi l'éthylamine peut être aussi bien de l'ammoniaque plus

C^4H^4, que de l'ammoniaque dont une molécule d'hydrogène est remplacée par C^4H^5 (éthyle).

M. Hofmann, en se plaçant à ce point de vue, a pensé que les ammoniaques composées, autant que les autres alcaloïdes qui en dérivent, peuvent être divisées en trois groupes.

1er groupe, renfermant les alcaloïdes *amidés*........................	H^2 C^4H^5	Az = éthylamine.
	H^2 $C^{10}H^{11}$	Az = amylamine
etc.	etc.	etc.
2e groupe, renfermant les alcaloïdes *imidés*........................	H $2C^4H^5$	Az = diéthylamine.
	H C^4H^5 $C^{10}H^{11}$	Az = éthyamylamine.
etc.	etc.	etc.
3e groupe, renfermant les alcaloïdes *nitrylés*........................	$(C^4H^5)^3$	Az = triéthylamine.
	$(C^4H^5)^2$ $C^{10}H^{11}$	Az = amydiéthylamine.
	C^2H^3 C^4H^5 $C^{10}H^{11}$	Az = méthylamiéthylamine.
etc.	etc.	etc.

Si l'on donne à ces trois groupes une expression générale, et si on la rattache à la formule de l'ammoniaque, on aura

H H H	Az = ammoniaque.	H Z X	Az = alcaloïdes *imidés*.
H H X	Az = alcaloïdes *amidés*.	Y Z X	Az = alcaloïdes *nitrylés*.

La même théorie s'applique aux alcaloïdes du phosphore aussi bien qu'aux composés correspondants de l'arsenic et de l'antimoine.

En suivant ces idées, il a été facile aux chimistes de classer plusieurs autres alcaloïdes. Par exemple, l'alcaloïde $C^{14}H^{15}Az$, que M. Cahours obtient en traitant la *pipéridine* par l'éther hydroiodique, appartient au groupe des *nitrylés*.

$$\left.\begin{matrix} C^5H^5 \\ C^5H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} Az.$$

La *pipéridine* $C^9H^{11}Az$, que le même chimiste prépare en distillant la *pipérine* sur de la chaux potassée, entre dans le groupe des *imidés*.

$$\left.\begin{matrix} H \\ C^5H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} Az.$$

Tous les alcaloïdes artificiels préparés par la méthode de M. Zinin font partie du groupe des *amidés* : ils passeront dans le deuxième et le troisième, si on les soumet à des actions convenablement choisies, ainsi qu'a fait M. Hofmann pour l'aniline. La *nicotine* et la *conicine*, quoique étant des alcaloïdes naturels, peuvent à leur tour être comprises dans cette classification : en effet,

Aniline.......	$\left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^{12}H^5 \end{matrix} \right\}$ Az.	Cumidine.....	$\left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^{18}H^{11} \end{matrix} \right\}$ Az.
Toluidine......	$\left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^{14}H^7 \end{matrix} \right\}$ Az.	Quinoléine.....	$\left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^{18}H^5 \end{matrix} \right\}$ Az.
Conicine......	$\left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^{16}H^{13} \end{matrix} \right\}$ Az.	Nicotine.......	$\left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^{10}H^5 \end{matrix} \right\}$ Az.
Xylodine......	$\left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^{16}H^9 \end{matrix} \right\}$ Az.	Cymidine......	$\left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^{20}H^{13} \end{matrix} \right\}$ Az.

Ajoutons que quelques-uns de ces derniers alcaloïdes volatils et non oxygénés peuvent être modifiés par l'introduction d'un radical binaire dans leur molécule, absolument comme M. Hofmann a modifié l'ammoniaque, sans que leurs propriétés alcaloïdiques soient nullement altérées.

D'après ces vues théoriques, les alcaloïdes artificiels et quelques alcaloïdes naturels ne seraient donc que de l'ammoniaque dont l'hydrogène aurait été partiellement ou complétement remplacé par des hydrogène carbonés. Mais ces idées sont-elles d'une application générale? Pourra-t-on envisager de la même manière les alcaloïdes oxygénés naturels? Voilà des questions auxquelles la science ne répond pas encore d'une manière certaine.

Cependant, quelques alcaloïdes naturels, tels que la quinine, la strychnine, etc., ont pu échanger par voie de substitution, une partie de leur hydrogène contre une quantité équivalente d'un radical binaire, tel que l'éthyle, sans que leur nature alcaline se soit trouvée nullement altérée, ce qui constituerait déjà une forte présomption pour leur assimilation à l'ammoniaque; seulement, il faudra admettre que les groupes moléculaires qui remplacent l'hydrogène, ne sont pas aussi simples que ceux que nous avons fait entrer jusqu'à présent dans les différentes espèces d'alcaloïdes.

D'ailleurs, M. Wurtz est parvenu à obtenir de véritables bases alcaloïdiques oxygénées en faisant agir l'*oxyde d'éthylène* sur l'ammoniaque. C'est ainsi qu'il a préparé

La monoxéthylamine .... $= C^4H^4O^2,H^3Az$
La dioxéthylamine.. .... $= C^8H^8O^4,H^3Az$
etc., etc. etc., etc.

M. Wurtz assimile, il est vrai, ces nouveaux produits aux types

mixtes d'eau et d'ammoniaque, et préfère leur assigner les formules suivantes :

Monoxéthylamine.... .... = $\left.\begin{matrix}(C^4H^4)'' \\ H^4\end{matrix}\right\} \begin{matrix}O^2 \\ Az\end{matrix}$

Dioxéthylamine... ...... = $\left.\begin{matrix}(C^4H^4)'' \\ (C^4H^4)'' \\ H^3\end{matrix}\right\} \begin{matrix}O^4 \\ Az\end{matrix}$

etc. etc.

mais cela n'empêche pas que ces composés ne représentent des alcaloïdes artificiels oxygénés, constituant le premier jalon dans la voie qui doit conduire à la découverte de procédés convenables pour obtenir les alcaloïdes oxygénés naturels.

POLYAMINES

1145. **Généralités sur les polyamines.** — La découverte des alcools polyatomiques a suggéré aux chimistes l'idée que, puisque l'on remplace l'hydrogène de l'ammoniaque par des radicaux monoatomiques, on doit pouvoir le remplacer également par des radicaux polyatomiques; de plus, on a pensé que la polyatomicité devait être commune aux acides autant qu'aux bases, et que si, pour se rendre compte de la constitution des premiers, on suppose les éléments de deux ou trois molécules d'eau réunies ensemble pour former un seul groupe type, de même la constitution des dernières pourrait être expliquée par une égale hypothèse appliquée à l'ammoniaque. L'expérience a confirmé ces idées qui appartiennent principalement à M. Hofmann.

Imaginons donc qu'à chaque alcool se rattache une ammoniaque caractérisée par l'atomicité des radicaux qu'elle renferme et par celle qui lui est propre comme espèce.

En appliquant le nom générique d'*amine* à tout alcaloïde dont la constitution est la même que celle de l'ammoniaque, on concevra sans peine les dénominations de *monoamine*, *diamine* et *triamine*.

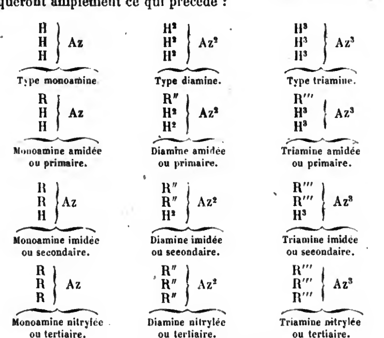
Ainsi, tout alcaloïde qui représentera une molécule d'ammoniaque modifiée par un ou plusieurs radicaux d'alcools monoatomiques, sera une *monoamine* ou une ammoniaque d'alcools monoatomiques.

Tout alcaloïde qui pourra être représenté par les éléments de deux molécules d'ammoniaque modifiées par des radicaux diatomiques, sera une *diamine* ou une ammoniaque d'alcools diatomiques (glycols).

Tout alcaloïde provenant de trois molécules d'ammoniaque réunies en une seule et modifiées par un ou plusieurs radicaux triatomiques, sera une *triamine* ou une ammoniaque d'alcools triatomiques (glycérines).

Et de même qu'il y aura les *monoamines amidées*, *imidées* ou *nitrylées*, de même les diamines et les triamines pourront être classées de la même manière.

Les formules générales réunies dans le tableau suivant, expliqueront amplement ce qui précède :



Dans toutes ces formules générales R″ signifie radical biatomique (éthylène C^4H^4, par exemple) substitué à deux molécules d'hydrogène, et R‴ exprime radical triatomique (propylène C^6H^5, par exemple) pouvant remplacer trois molécules d'hydrogène.

La méthode de préparation des *polyamines* est identiquement la même que celle dont s'est servi M. Hofmann pour obtenir les ammoniaques composées, à cela près qu'au lieu d'opérer avec des éthers haloïdes à radical alcoolique monoatomique, on doit se servir d'éthers haloïdes à radical alcoolique polyatomique. Il est inutile d'ajouter que les alcaloïdes du phosphore (1140) peuvent servir à la préparation des *polyamines phosphorées*.

Quant aux propriétés chimiques fondamentales des polyamines, elles sont exactement les mêmes que celles de tous les alcaloïdes.

RÉSUMÉ.

1130. La découverte du premier acaloïde artificiel, faite par MM. Dumas et Pelouze, date de 1833. Plus tard, le nombre de ces composés est devenu très considérable, et leur préparation rentre dans les méthodes générales suivantes :

1° Réduction d'hydrogène carbonés nitrés (Zinin) ;

2° Décomposition des éthers cyaniques par la potasse (Wurtz);

3° Action des éthers haloïdes sur l'ammoniaque et ses dérivés. (Hofmann.)

1131. L'*aniline* ($C^{12}H^7Az$) est le produit de la réduction de la *nitrobenzine* ($C^{12}H^5AzO^4$), ou la portion qui, pendant la distillation de l'huile de goudron, passe à la température d'environ 182°.

1132 et **1133** *bis*. L'aniline bout à 182°, la densité de sa vapeur est de 3,219, et à l'état liquide elle a pour densité 1,028. Elle bleuit les dissolutions des hypochlorites, et jouit de toutes les propriétés chimiques des alcaloïdes, particulièrement de l'ammoniaque. Elle sert à la préparation de plusieurs matières colorantes, et entre autres de l'*aniléine*, de la *fuchsine*, etc., qui ne sont que des sels à base de rosaniline $C^{40}H^{19}Az^3$, et de rosaniline triphénylique $C^{40}H^{16}(C^{12}H^5)^3Az^3$.

1134. La formation des alcaloïdes non oxygénés, dérivant de l'ammoniaque et préparés par le procédé de M. Wurtz, est la conséquence de l'instabilité de la molécule cyanique. La potasse, en agissant sur les éthers cyaniques, au lieu de donner naissance à des cyanates, produit de l'ammoniaque modifiée par le radical alcoolique de l'éther.

Les éthers composés à acide minéral, lorsqu'ils sont soumis à l'action de l'ammoniaque, donnent naissance à des alcaloïdes identiques avec ceux fournis par les éthers cyaniques. Enfin l'ammoniaque, en agissant sur les dissolutions alcooliques de certains éthers haloïdes, se modifie à son tour, en s'assimilant le radical alcoolique de l'éther, et donne des alcaloïdes de la même nature que ceux que produisent les éthers cyaniques et les éthers composés à acides minéraux. Enfin les nitryles, en s'enrichissant d'hydrogène, passent à l'état d'ammoniaques composées où l'on trouve le carbone du cyanogène et celui du radical alcoolique.

1135. Les alcaloïdes artificiels découverts par M. Wurtz ont toutes les propriétés chimiques communes aux alcaloïdes, et, en outre, ils ont la propriété de s'assimiler les hydrogène carbonés des éthers haloïdes avec lesquels on les met en contact, et de dégager, sous forme d'éther nitreux, leurs hydrogène-carbonés constitutifs lorsqu'on les traite par de l'acide nitreux.

1136. On prépare l'*éthylamine* (C^4H^7Az) en faisant bouillir de l'éther cyanique avec de la potasse, ou en faisant passer du gaz ammoniac dans une dissolution alcoolique d'éther iodhydrique.

1137. L'éthylamine a une odeur ammoniacale, une densité de 0,696,

bout à 18°,7, et la densité de sa vapeur est de 1,57. Elle se distingue de l'ammoniaque en ce qu'elle dissout l'alumine.

1138. Les alcaloïdes de M. Wurtz, qui ne renferment qu'une seule molécule d'un radical alcoolique, peuvent s'en assimiler une seconde et une troisième, si on leur fait subir l'action de certains éthers haloïdes, et donnent ainsi deux nouvelles séries d'alcaloïdes dont l'une renferme deux molécules de radicaux alcooliques, et l'autre trois. Tels sont les alcaloïdes découverts par M. Hofmann.

1139 et **1140**. Il existe des alcaloïdes artificiels entièrement comparables à ceux dérivés de l'ammoniaque, à cela près qu'au lieu de contenir de l'azote, ils renferment du phosphore. La *triéthylphosphine* ($C^{12}H^{15}Ph$), qui appartient à cette dernière classe d'alcaloïdes, est obtenue lorsqu'on fait agir le protochlorure de phosphore sur le *zinc-éthyle* (C^4H^5Zn). Cet alcaloïde a une densité de 0,812, et bout à 127°,5. A toutes les propriétés des autres alcaloïdes il ajoute celle de s'oxyder, de se sulfurer, de se chlorurer directement à la façon d'un radical simple.

1141. En faisant agir le protochlorure d'arsenic sur le zinc-éthyle, on obtient la *triéthylarsine* ($C^{12}H^{15}As$), qui est un composé analogue à la triéthylphosphine, avec cette différence qu'elle fonctionne comme un radical simple et que, par conséquent, elle s'oxyde directement et devient une base parfaitement salifiable. Cette substance est liquide, sa densité est de 1,151, elle bout à 180°, et la densité de sa vapeur est de 5,62.

1142. Lorsqu'on fait agir l'éther iodhydrique (C^5H^4I) sur un alliage d'antimoine et de potassium, il se forme de la *triéthylstibine* ($C^{12}H^{15}Sb$), liquide dont la densité est de 1,324, qui bout à 158°, et dont la vapeur a pour densité 7,44. Les propriétés chimiques de la triéthylstibine sont les mêmes que celles de la triéthylarsine.

1143. En comparant les alcaloïdes de l'azote et du phosphore aux composés correspondants de l'arsenic et de l'antimoine, on voit que les caractères électro-positifs de ces substances croissent en intensité depuis les composés de l'azote jusqu'aux composés de l'antimoine, de façon que la triéthylphosphine participe tout à la fois de la nature des alcaloïdes et de la nature des radicaux oxydables, chlorurables, etc., etc., ce qui s'accorde avec les propriétés respectives des quatre hydrogène, azoté, phosphoré, arsénié et antimonié.

1144. Les alcaloïdes artificiels peuvent être considérés comme de l'ammoniaque dont une, ou deux, ou trois molécules d'hydrogène sont remplacées par des proportions équivalentes de groupements moléculaires organiques. Pour distinguer entre eux les alcaloïdes à un ou à plusieurs radicaux, on a appelé *alcaloïdes amidés ou primaires* ceux qui contiennent seulement une molécule de radical organique ; *imidés ou secondaires*, ceux qui en contiennent deux ; *nitrylés ou tertiaires*, les alcaloïdes qui en contiennent trois. On étend cette théorie aux alcaloïdes qui renferment du phosphore à la place de l'azote, et aux alcaloïdes naturels volatils et non oxygénés. Plusieurs faits paraissent autoriser à comprendre dans la même théorie les alcaloïdes naturels oxygénés et fixes.

1145. On entend par *polyamines* les alcaloïdes polyatomiques se rattachant au type ammoniaque double ou triple, modifié par des radicaux organiques biatomiques ou triatomiques. A part leur constitution,

leurs propriétés chimiques fondamentales sont les mêmes que celles des autres alcaloïdes.

LXXVe LEÇON

BASES ORGANIQUES — AMIDES.

SOMMAIRE. — 1146. Procédé général de préparation des *bases organiques*. — 1147. Préparation et propriétés de l'*oxyde de tétréthylammonium*. — 1148. Préparation et propriétés de l'*oxyde de phosphéthylium*. — CONSTITUTION DES BASES ORGANIQUES. — 1149. Les bases organiques sont des oxydes de groupements moléculaires comparables à l'ammonium. — AMIDES. — 1150. Classification des amides. — 1151. Caractères et préparation des *amides primaires*. — 1152. Préparation et propriétés de l'*acétamide*. — 1153. Préparation et propriétés de la *benzamide*. — 1154. Caractères et procédés de préparation des *amides secondaires*. — 1155. Préparation et propriétés de la *benzoylsalicylamide*. — 1156. Préparation et propriétés de la *succinimide*. — 1157. Procédé de préparation des *amides tertiaires*. — 1158. Préparation de la *benzacétosulfophénylamide*. — DIAMIDES. — 1159. Préparation et propriétés de l'*oxamide*. — 1160. Préparation et propriétés de l'*urée*. — 1161. *Urées composées de M. Zinin*. — 1162. *Urées composées de M. Wurtz*. — 1163. Remarques sur les *diamides secondaires et tertiaires* et sur les TRIAMIDES. — 1164. Les amides peuvent-elles être rattachées au *type eau?* — 1164 *bis*. *Importance du rôle des* CARBURES D'HYDROGÈNE *dans la plus grande partie des faits précédemment observés*. — RÉSUMÉ.

Nous avons vu que les alcaloïdes, fonctionnant à la manière de l'ammoniaque, ont pour type ce composé; mais comme l'ammoniaque, en se combinant avec les acides, passe elle-même dans le type eau, puisqu'elle devient oxyde d'ammonium comparable à un oxyde ordinaire, nous sommes obligé d'admettre que les sels alcaloïdiques renferment à leur tour un oxyde fonctionnant comme celui d'ammonium. Ainsi, la constitution de l'éthylamine libre, par exemple, sera représentée par la formule $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}Az$; tandis que celle de l'éthylamine, en combinaison avec un oxacide, sera celle d'un véritable oxyde $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\ AzH^3\end{matrix}\right\}O$, dans lequel il y aura le radical éthylammonium $\left(\begin{matrix}C^4H^5\\ AzH^3\end{matrix}\right)$ correspondant à l'ammonium $= \left(\begin{matrix}H\\ AzH^3\end{matrix}\right)$.

Ce que nous disons de l'éthylamine est applicable, par exten-

sion, à tous les alcaloïdes artificiels et naturels, quelle que soit la classe à laquelle ils appartiennent.

Il nous reste à montrer maintenant que si l'existence de l'ammonium et de son oxyde est une conception purement théorique, puisqu'on n'a jamais isolé ni l'un ni l'autre, il n'en est pas ainsi des oxydes de radicaux alcaloïdiques, car non-seulement on les a isolés, mais on leur a reconnu toutes les propriétés chimiques des bases ordinaires solubles, de façon que l'existence des bases organiques alcalines ne doit plus être mise en doute, et de plus, elle montre que, si l'ammonium n'a pas encore été isolé, cela est dû à ce que le procédé est encore à découvrir, ou à ce que ce radical et son oxyde sont trop instables pour exister hors des combinaisons.

BASES ORGANIQUES

1146. **Procédé général de préparation des bases organiques.** — Toutes les fois que l'on fait agir en vase clos ou à l'air libre, suivant les circonstances, un éther haloïde, convenablement choisi (le plus souvent un iodure ou un bromure), et renfermant un radical monoatomique, ou diatomique, ou triatomique, sur un alcaloïde nitrylé monoatomique, diatomique ou triatomique, il y a combinaison directe sans élimination, et le produit est un iodure.

Si l'on soumet cet iodure à l'action de l'oxyde d'argent humide, son iode est remplacé par de l'oxygène, de sorte que l'on a d'une part un oxyde organique et d'autre part un composé haloïdique d'argent.

L'oxyde organique est la base dérivée d'un alcaloïde nitrylé et qui partage avec les bases ordinaires toutes leurs propriétés chimiques. (HOFMANN.)

Nous allons trouver une application de ce procédé général dans la préparation de l'*oxyde de tétréthylammonium*.

OXYDE DE TÉTRÉTHYLAMMONIUM.

$C^{16}H^{20}Az,O + aq. = 147$ ou $1837,5$.

1147. **Préparation et propriétés de l'oxyde de tétréthylammonium.** — Lorsque, d'après les indications de M. Hofmann, on mêle de l'éther iodhydrique parfaitement anhydre

avec de la *triéthylamine* desséchée sur de l'hydrate de potasse, et qu'on expose, pendant une ou deux minutes, le tube qui contient le mélange à la température d'un bain d'eau bouillante, une vive réaction se manifeste aussitôt, et le liquide se solidifie après le refroidissement.

La masse solidifiée a l'aspect cristallin, se dissout dans l'eau froide et dans l'alcool; elle est presque insoluble dans l'éther. On la purifie en abandonnant sa dissolution aqueuse à une évaporation spontanée.

Cette nouvelle substance a pour formule $C^{16}H^{20}Az,I$. M. Hofmann lui a donné le nom d'*iodure de tétréthylammonium;* elle n'est pas attaquée par la potasse, mais au moyen de l'oxyde d'argent, on peut changer son iode pour de l'oxygène, et obtenir ainsi un produit que toutes ses propriétés chimiques rendent comparable à la potasse.

Pour faire agir l'oxyde d'argent sur l'iodure de tétréthylammonium, on chauffe légèrement une dissolution de ce dernier corps, et on y ajoute peu à peu de l'oxyde récent et encore humide : l'opération est terminée dès qu'il ne se forme plus d'iodure d'argent. En jetant la masse sur un filtre, on obtient un liquide incolore qui, évaporé dans le vide, donne l'*oxyde de tétréthylammonium hydraté*, sous forme de longues aiguilles filiformes très-déliquescentes et très-avides d'acide carbonique.

La dissolution concentrée de cet oxyde a une réaction alcaline des plus énergiques : elle est très-amère, elle attaque l'épiderme, saponifie les corps gras, et donne un savon qui blanchit très-bien le linge ; par l'ébullition, elle décompose les éthers composés, et fait dégager de l'alcool; à froid, elle chasse l'ammoniaque des sels ammoniacaux; elle peut servir comme alcali à la préparation du réactif de Frommherz [1]; enfin, elle précipite de leurs dissolutions salines toutes les bases terreuses et métalliques, et soumise à l'action de la chaleur, elle se décompose en gaz oléifiant, eau et triéthylamine.

A l'énumération de toutes ces propriétés ne nous semble-t-il pas entendre parler de la potasse?

OXYDE DE PHOSPHÉTHYLIUM.

$C^{16}H^{20}Ph,O + aq. = 165$ ou $2062,5$.

1148. Préparation et propriétés de l'oxyde de phosphé-

[1] Pour découvrir le glucose, le laclose, la sorbine, etc., etc.

thylium. — Si l'on mélange de la triéthylphosphine (1140) avec de l'éther iodhydrique, il s'établit, au bout de quelques moments, une vive réaction : le liquide bout avec une grande violence et se solidifie en une masse cristalline blanche, qui est l'*iodure de phosphéthylium* ($C^{16}H^{20}Ph,I$).

En ajoutant à une dissolution aqueuse de ce composé une certaine quantité d'oxyde d'argent, il se forme bientôt de l'iodure d'argent. La liqueur filtrée, étant évaporée dans le vide sur de l'acide sulfurique, laisse une masse cristalline très-déliquescente d'*oxyde de phosphéthylium*, ou si l'on veut d'*oxyde de phosphotétréthylammonium*, dont les propriétés chimiques sont les mêmes que celles des alcalis proprement dits et de l'oxyde de tétréthylammonium, à cela près que, par la décomposition ignée, il se décompose autrement que ce dernier oxyde. (CAHOURS et HOFMANN.)

Il est aisé de voir qu'en variant l'espèce de l'éther hydriodique et de l'alcaloïde nitrylé, on peut obtenir une longue série d'oxydes de composition différente, mais se rattachant toujours au même type.

De plus, puisque quelques alcaloïdes naturels soumis à l'action de l'éther iodhydrique se comportent comme les alcaloïdes artificiels nitrylés en engendrant une véritable base, on voit que les oxydes basiques organiques pourront devenir beaucoup plus nombreux que s'ils n'avaient eu pour source que les alcaloïdes artificiels.

CONSTITUTION CHIMIQUE DES BASES ORGANIQUES.

1149. **Les bases organiques sont des oxydes de groupements moléculaires comparables à l'ammonium.** — Voici les idées de M. Hofmann sur la constitution des bases organiques, dont on lui doit la découverte.

M. Hofmann constate d'abord que l'éther iodhydrique ordinaire C^4H^5I, mis en ébullition avec l'ammoniaque jusqu'à ce que la réaction alcaline de ce dernier corps ait disparu, engendre une matière cristalline qui ne contient pas moins de cinq produits différents :

1° L'hydroïodate d'ammoniaque	=	H^3	Az,HI
2° — d'éthylamine	=	$\left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^4H^5 \end{matrix} \right\}$	Az,HI
3° — de diéthylamine	=	$\left\{ \begin{matrix} H \\ (C^4H^5)^2 \end{matrix} \right\}$	Az,HI
4° — de triéthylamine	=	$(C^4H^5)^3$	Az,HI
5° L'iodure de tétréthylammonium	=	$(C^4H^5)^4$	Az, I

Il évoque ensuite la *théorie de l'ammonium* (341), et tâche de mettre en évidence la relation étroite qui existe entre les cinq produits. Effectivement, si l'hydriodate d'ammoniaque est de l'iodure d'ammonium, les hydriodates des ammoniaques amidées, imidées et nitrylées deviennent des iodures, et ce qu'il appelle iodure de tétréthylammonium n'est plus qu'un iodure métallique.

D'après cette théorie, les véritables formules des cinq produits précédents seraient :

Pour le 1er	H^4	Az,I = iodure d'ammonium.
Pour le 2e	$\left\{ \begin{matrix} H^3 \\ C^4H^5 \end{matrix} \right\}$	Az,I = iodure d'ethylammonium.
Pour le 3e	$\left\{ \begin{matrix} H^2 \\ (C^4H^5)^2 \end{matrix} \right\}$	Az,I = iodure de diéthylammonium.
Pour le 4e	$\left\{ \begin{matrix} H \\ (C^4H^5)^3 \end{matrix} \right\}$	Az,I = iodure de triéthylammonium.
Pour le 5e	$(C^4H^5)^4$	Az,I = iodure de tétréthylammonium.

La formation de ce dernier composé aurait lieu en vertu d'une transformation moléculaire analogue à celle que les partisans de la théorie de l'ammonium admettent entre les éléments de l'acide iodhydrique et de l'ammoniaque lors de la formation de l'*iodure d'ammonium*.

$$\underbrace{H^3Az}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{HI}_{\text{Ac. iodhydrique.}} = \underbrace{H^4Az,I}_{\text{Iodure d'ammonium.}}$$

$$\underbrace{(C^4H^5)^3Az}_{\text{Triéthylamine.}} + \underbrace{C^4H^5I}_{\text{Éther iodhydrique.}} = \underbrace{(C^4H^5)^4Az,I}_{\text{Iodure de tétréthylammonium.}}$$

Le *tétréthylammonium* serait donc un métal organique non encore isolé, et comparable en tout point à l'*ammonium* : à cela près que l'on connaîtrait l'oxyde de ce nouveau métal, tandis que celui de l'ammonium n'est connu qu'à l'état de combinaison. L'*oxyde de tétréthylammonium* ne serait pas un alcaloïde, mais une véritable *base organique* : dénomination qui lui convient par excellence, car il se combine avec les acides suivant les lois communes aux bases proprement dites.

Si nous ajoutons que M. Hofmann est parvenu, sous l'empire de ces idées, à obtenir non-seulement des bases à quatre radicaux différents, correspondant chacun à une molécule d'hydrogène de l'ammonium, mais encore des bases en apparence plus complexes, en opérant avec des éthers et des ammoniaques polyatomiques,

on ne pourra se refuser à reconnaître que cette théorie a le grand mérite non-seulement d'expliquer les faits connus, mais de faciliter la découverte de faits nouveaux.

AMIDES

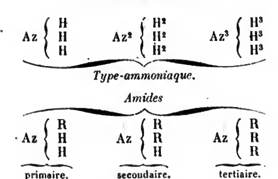
Les alcaloïdes, dont nous avons pu deviner la constitution par voie synthétique, représentent tous de l'ammoniaque dont l'hydrogène a été remplacé, complétement ou en partie, par *un radical ou des radicaux alcooliques*.

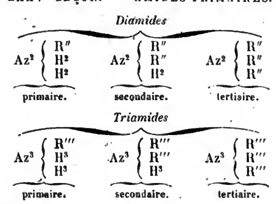
Nous devons maintenant examiner l'ammoniaque modifiée par un radical ou des *radicaux acides*, et ici nous devons nous attendre à trouver les caractères de la basicité, ou singulièrement affaiblis, ou même remplacés par ceux de l'acidité.

L'ammoniaque, modifiée de la sorte, porte le nom générique d'*amide*.

1150. **Classification des amides.** — Si l'on admet que les amides sont de l'ammoniaque modifiée, on voit tout de suite combien nombreuse et variée doit être la famille de ces composés, et combien par cela même il doit être difficile d'en tracer d'une manière générale les caractères et les propriétés. Aussi, pour ne pas trop nous éloigner du plan de ces leçons, nous bornerons-nous à résumer dans un tableau synoptique les différentes classes des amides, à indiquer ensuite les propriétés qui distinguent les principales d'entre elles, et à étudier quelques-unes des espèces qu'elles comprennent.

CLASSIFICATION DES AMIDES.





1151. Caractères et préparation des amides primaires. — Les amides primaires, représentées par une molécule d'ammoniaque dont le tiers de l'hydrogène est remplacé par une molécule de radical acide, sont des corps cristallisables, neutres et généralement volatils sans décomposition. Quelques-unes d'entre elles jouent le rôle d'acide et rarement le rôle d'alcaloïde.

Par l'ébullition prolongée avec des acides ou des alcalis, ou tout simplement par l'ébullition de leur dissolution aqueuse, elles s'assimilent de l'eau, reproduisent l'acide auquel appartient le radical qu'elles renferment, et il se forme en même temps de l'ammoniaque.

L'acétamide traitée par la potasse servira à nous expliquer cette réaction.

$$\underbrace{C^4H^5O^2Az}_{\text{Acétamide.}} + \underbrace{KO,HO}_{\text{Hydrate de potasse.}} = \underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}}$$

L'acétate d'ammoniaque ne se serait pas comporté autrement, ce qui justifierait l'ancienne hypothèse, que les amides ne sont que des sels ammoniacaux privés des éléments des deux molécules d'eau.

Les amides primaires traitées par l'anhydride phosphorique lui abandonnent les éléments des deux molécules d'eau et passent à l'état de cyanures alcooliques (éthers cyanhydriques ou nitryles [913]).

$$\underbrace{C^4H^5O^2Az}_{\text{Acétamide.}} + \underbrace{PhO^5}_{\text{Anhydride phosphorique.}} = \underbrace{H^2O^2,PhO^5}_{\text{Ac. pyrophosphorique.}} + \underbrace{C^2Az,C^2H^3}_{\text{Cyanure de méthyle.}}$$

Sous l'influence de l'acide azoteux, les amides primaires reproduisent l'acide auquel appartient le radical qu'elles renferment, et dégagent de l'azote. Elles se comportent, dans ce cas, comme l'ammoniaque.

$$\underbrace{C^4H^5O^2Az}_{\text{Acétamide.}} + \underbrace{AzO^3}_{\text{Acide azoteux.}} = 2Az + HO + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}}$$

L'acide sulfurique fumant, en agissant à chaud sur les amides primaires, détermine un dégagement d'acide carbonique et la formation d'un sel ammoniacal, dont l'acide renferme l'hydrogène carboné immédiatement inférieur à celui dont dérive le radical acide de l'amide. (BUCKTON et HOFMANN.)

$$\underbrace{C^4H^5O^2Az}_{\text{Acétamide.}} + \underbrace{5HO,SO^3}_{\text{Ac. sulfurique.}} = \underbrace{C^2H^4,4SO^3}_{\text{Ac. méthylo-tétrasulfurique.}} + \underbrace{AzH^4O,SO^3}_{\text{Sulfate d'ammoniaque.}} + \underbrace{2CO^2}_{\text{Acide carbonique.}}$$

Si l'action est lente et exercée à froid, il se forme de l'ammoniaque et un acide copulé formé d'acide sulfurique et de l'acide du radical de l'amide. (MELSENS.)

$$\underbrace{C^4H^5O^2Az}_{\text{Acétamide.}} + \underbrace{3HO,SO^3}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{C^4H^4O^4,2SO^3}_{\text{Ac. sulfoacetique.}} + \underbrace{AzH^4O,SO^3}_{\text{Sulfate d'ammoniaque.}}$$

On peut obtenir les amides primaires par plusieurs procédés, dont le plus suivi consiste à faire agir de l'ammoniaque sur un éther composé. Il se formera un amide et il se dégagera l'alcool dont le radical faisait partie de l'éther.

$$\underbrace{C^4H^5O,C^4H^3O^3}_{\text{Éther acétique.}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^4H^5O^2Az}_{\text{Acétamide.}}$$

En faisant agir l'ammoniaque soit sur les anhydrides organiques, soit sur les chlorures des radicaux acides, on obtient encore des amides. (GERHARDT et CHIOZZA.)

1° $\underbrace{C^8H^6O^6}_{\text{Anhydride acétique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Ac. acétique.}} + \underbrace{C^4H^5O^2Az}_{\text{Acétamide.}}$

2° $\underbrace{C^4H^3O^2,Cl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} + AzH^3 = ClH + C^4H^5O^2Az$

M. Petersen a proposé un procédé général de préparation des

amides, qui est remarquable par sa simplicité. Il s'agit de distiller un mélange formé d'un équivalent de chlorure d'ammonium et d'un sel de soude sec dont l'acide doit fournir le radical à l'amide.

$$\underbrace{NaO,C^4H^3O^3}_{\text{Acetate de soude.}} + \underbrace{H^4AzCl}_{\text{Chlorure d'ammonium.}} = NaCl + 2HO + \underbrace{C^4H^5O^2Az}_{\text{Acétamide.}}$$

Après ces notions générales, nous allons donner plusieurs exemples de la préparation de quelques amides spéciales.

ACÉTAMIDE.

$C^4H^5O^2Az = 59$ ou $737,5$.

1152. **Préparation et propriétés de l'acétamide.** — Lorsqu'on abandonne à lui-même dans un flacon bouché un mélange d'ammoniaque et d'éther acétique, bientôt ce dernier disparaît et la liqueur devient homogène. Si l'on évapore le liquide dans un vase à grande surface, pour que l'évaporation soit plus prompte, on obtient un résidu cristallin, blanc, fusible à 78° et dont le point d'ébullition est à 221°. Cette substance, qui est de l'acétamide, est déliquescente, a une saveur fraîche et légèrement sucrée; une fois fondue, elle se prend en cristaux d'une grande beauté; sa dissolution passe assez rapidement à l'état d'acétate d'ammoniaque. (DUMAS, MALAGUTI et LEBLANC.)

BENZAMIDE.

$C^{14}H^7O^2Az = 121$ ou $1512,5$.

1153. **Préparation et propriétés de la benzamide.** — Si l'on chauffe au-dessus de 100°, un mélange d'éther benzoïque et d'ammoniaque renfermé dans un tube scellé à la lampe, jusqu'à ce que l'éther semble s'être dissous, on verra que, par le refroidissement, il se forme un dépôt cristallin de benzamide. On ouvre le tube et on évapore le liquide qu'il contient, pour obtenir toute l'amide qu'on purifie, en la redissolvant dans l'eau bouillante, d'où elle se déposera par le refroidissement.

Suivant Gerhardt, il suffit de broyer, dans un mortier, du chlorure de benzoïle avec un excès de carbonate d'ammoniaque du commerce, de chauffer la masse pour compléter la réaction et de laver ensuite le produit à l'eau froide, pour avoir, comme ré-

sidu, de la benzamide qu'on réunira ensuite sur un filtre, et qu'on purifiera par des cristallisations dans l'eau ou l'alcool.

Les cristaux de la benzamide appartiennent au système rhombique : ils sont nacrés et transparents, fusibles à 115° et volatils sans décomposition.

La benzamide est très-peu soluble dans l'eau froide, mais beaucoup dans l'eau bouillante, dans l'alcool et l'éther. Portée à ébullition dans une liqueur alcaline, elle se décompose assez lentement.

Lorsqu'on chauffe ensemble des équivalents égaux de benzamide et d'anhydride benzoïque, on obtient de l'acide benzoïque normal et du cyanure de phényle (benzonitryle).

$$\underbrace{C^{14}H^{7}O^{2}Az}_{\text{Benzamide.}} + \underbrace{C^{28}H^{10}O^{6}}_{\text{Anhydride benzoïque}} = \underbrace{2C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Ac. benzoïque normal.}} + \underbrace{C^{14}H^{5}Az}_{\text{Cyanure de phényle.}}$$

La benzamide contracte des combinaisons peu stables avec le brôme et avec l'acide chlorhydrique. Comme elle se combine aussi avec l'oxyde de mercure, on voit que ses fonctions chimiques ne sont pas de nature à être bien définies.

1154. **Caractères et procédés de préparation des amides secondaires.** — Les amides secondaires représentent de l'ammoniaque dont les deux tiers de l'hydrogène sont remplacés par deux radicaux acides ou par un radical acide biatomique. Dans ce dernier cas, elles portent le nom d'*imides*. Ordinairement les amides secondaires ont une réaction acide, se dissolvent aisément dans l'ammoniaque et peuvent même changer le dernier tiers de leur hydrogène pour un métal, et spécialement pour l'argent.

Les amides secondaires à deux radicaux résultent de l'action des chlorures de radicaux acides sur les amides primaires. (GERHARDT et CHIOZZA.)

Les imides proviennent de la distillation des sels ammoniacaux acides des acides biatomiques, ou de la distillation des diamides de ces mêmes acides.

BENZOÏLSALICYLAMIDE.

$C^{28}H^{11}O^{6}Az = 241$ ou $3012,5$.

1155. **Préparation et propriétés de la benzoïlsalicylamide.** — En chauffant entre 120° et 145° un mélange équiato-

mique de chlorure de benzoïle et de salicylamide, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique, on obtient un liquide qui, une fois refroidi, cristallise immédiatement si on l'humecte avec quelques gouttes d'alcool ou d'éther. On le purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool; l'on obtient ainsi la *benzoïlsalicylamide* pure, dont la formule représente une amide à deux radicaux acides :

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C^{14}H^5O^4 \\ C^{14}H^5O^2 \\ H \end{array} \right.$$

La benzoïlsalicylamide cristallise en aiguilles extrêmement ténues que la chaleur fond en un liquide gluant. Elle est peu soluble dans l'alcool froid, et très-soluble dans l'ammoniaque. Sa dissolution ammoniacale, traitée par le nitrate d'argent, laisse déposer une substance jaune-citron clair, dont la composition est celle de l'amide ayant changé sa molécule d'hydrogène encore disponible pour une quantité équivalente d'argent.

(Gerhardt et Chiozza).

SUCCINIMIDE.

$C^8H^5O^4Az = 99$ ou $1237,5$.

1156. Préparation et propriétés de la succinimide. — Pour obtenir cette *imide*, on neutralise une solution d'acide succinique par l'ammoniaque, on évapore la matière jusqu'à siccité et l'on soumet le résidu à la distillation. Il distille d'abord de l'eau ammoniacale, et puis de la *succinimide* avec un peu d'acide succinique. On purifie le produit par la cristallisation. La succinimide cristallise en belles tables rhombes hydratées par deux molécules d'eau qu'elles perdent à l'air. Elle est fort soluble dans l'eau et beaucoup moins dans l'alcool et dans l'éther; elle fond à 210°, et la potasse la décompose comme toutes les amides. Ainsi que l'amide précédente, elle peut changer une molécule de son hydrogène pour une molécule d'argent. Sa formule représente de l'ammoniaque, dont les deux tiers de l'hydrogène sont remplacés par un radical diatomique.

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C^8H^4O^4 = \text{(succinyle radical diatomique).} \\ H \end{array} \right.$$

1157. Procédé de préparation des amides tertiaires. — On obtient les amides tertiaires en traitant les amides secon-

daires par des chlorures de radicaux acides. Ce que nous venons de voir pour les amides secondaires nous permet de concevoir que les amides tertiaires peuvent renfermer des radicaux biatomiques, et même un seul radical triatomique, et dès lors il est facile de prévoir quelles seront leurs réactions et leurs métamorphoses. Comme exemple d'une amide tertiaire, nous considérerons la *benzacétosulfophénylamide*.

BENZACÉTOSULFOPHÉNYLAMIDE.

$C^{30}H^{13}S^2O^8Az = 303$ ou $3787,5$.

1158. Préparation de la benzacétosulfophénylamide.— Quand on fait agir le chlorure d'acétyle sur la benzosulfophénylamide argentique, une réaction très-vive se manifeste même à froid. Le produit de la réaction est dissous dans l'éther bouillant, d'où il se dépose par évaporation sous la forme de petits cristaux brillants. Comme la théorie de cette réaction serait difficilement comprise si elle était présentée par des formules empiriques, nous tâcherons d'en faciliter l'intelligence par l'emploi des formules rationnelles.

$$\left\{\begin{array}{c}\underbrace{Az\left\{\begin{array}{l}C^{12}H^5S^2O^4 = \text{sulfophényle.}\\ C^{14}H^5\ O^2 = \text{benzoïle.}\\ Ag = \text{argent.}\end{array}\right.}_{\text{Benzosulfophénylamide argentique.}}\\ \underbrace{\begin{array}{c}C^4H^3O^2\\ Cl\end{array}}_{\text{Chlorure d'acétyle.}}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{c}\underbrace{Az\left\{\begin{array}{l}C^{12}H^5S^2O^4 = \text{sulfophényle.}\\ C^{14}H^5\ O^2 = \text{benzoïle.}\\ C^4H^3\ O^2 = \text{acétyle.}\end{array}\right.}_{\text{Benzacétosulfophénylamide.}}\\ \underbrace{\begin{array}{c}Ag\\ Cl\end{array}}_{\text{Chlorure d'argent.}}\end{array}\right.$$

DIAMIDES

Nous savons que les diamides représentent un groupement de deux molécules d'ammoniaque modifiées par un ou plusieurs radicaux acides biatomiques qui se sont substitués à des proportions équivalentes d'hydrogène. Comme, de toutes les diamides, les plus importantes sont l'*oxamide* et l'*urée*, appartenant toutes deux aux *diamides primaires*, nous nous bornerons à l'étude de ces deux espèces.

OXAMIDE.

$C^4H^4O^4Az^2 = 88$ ou 1100.

1159. **Préparation et propriétés de l'oxamide.** — C'est en distillant de l'oxalate neutre d'ammoniaque que M. Dumas obtint, en 1830, la première amide à laquelle il donna le nom d'*oxamide.* Bauhof avait déjà obtenu ce composé en 1817, en faisant agir l'ammoniaque sur l'éther oxalique; mais ce chimiste n'ayant pas étudié à fond le produit qu'il avait obtenu, l'honneur de la découverte de l'oxamide appartient tout entier à M. Dumas.

La méthode la plus suivie pour préparer l'oxamide consiste à verser de l'ammoniaque liquide sur de l'éther oxalique : le mélange liquide blanchit et laisse déposer une substance pulvérulente qu'on obtient pure en la lavant sur un filtre avec de l'alcool, et puis avec de l'eau.

L'oxamide est une poudre blanche, insipide, inodore, neutre, très-peu soluble dans l'eau bouillante d'où elle se dépose par refroidissement sous la forme de flocons cristallins; elle est insoluble dans l'alcool, et, bouillie avec une dissolution de potasse, elle dégage de l'ammoniaque et forme de l'oxalate de potasse. L'oxamide se volatilise quand on la chauffe dans un tube ouvert, et vient cristalliser confusément sur les parties froides du tube; chauffée à 124° avec de l'eau dans un tube fermé à la lampe, elle se transforme en oxalate d'ammoniaque; à 140°, elle se décompose en carbonate d'ammoniaque et en oxyde de carbone, et à 310° elle donne les mêmes produits qu'à 140°, plus du cyanogène.

(Malaguti.)

Bouillie avec de l'acide azotique, l'oxamide dégage un mélange gazeux composé de 2 volumes d'azote, 2 volumes de protoxyde d'azote et 4 volumes d'acide carbonique.

Si l'on maintient l'oxamide en ébullition dans l'eau et qu'on y ajoute, par petites portions, du bioxyde de mercure (HgO), on obtient une poudre blanche équiatomiquement composée des deux corps agissants.

La formule empirique communément adoptée pour exprimer l'oxamide est $C^2H^2AzO^2$; mais il est évident que, si l'on considère l'acide oxalique comme étant un acide biatomique (926, 929, 950 *ter*), la formule de l'oxamide doit être doublée, et, d'après la théorie que nous avons adoptée sur la constitution

des amides, la formule rationnelle doit être celle d'une diamide primaire :

$$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} C^4O^4 \text{ (= oxalyle radical diatomique).} \\ H^2 \\ H^2 \end{array} \right.$$

Il est inutile de faire observer que, si, au lieu de se servir d'ammoniaque ordinaire pour préparer l'oxamide, on se sert d'une ammoniaque composée, on obtiendra une oxamide correspondant à cette ammoniaque. Exemple :

$$\underbrace{C^8H^{10}O^2,C^4O^6}_{\text{Éther oxalique.}} + \underbrace{2AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{2C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \left[\underbrace{C^4H^4Az^2O^4}_{\text{Oxamide.}} = Az^2 \left\{ \begin{array}{l} C^4O^4 \\ H^2 \\ H^2 \end{array} \right. \right]$$

$$C^8H^{10}O^2,C^4O^6 + \underbrace{2AzH^5C^2}_{\text{Méthylammoniaque.}} = 2C^4H^6O^2 + \left[\underbrace{C^8H^8Az^2O^4}_{\text{Méthyloxamide.}} = Az^2 \left\{ \begin{array}{l} C^4O^4 \\ (C^2H^3)^2 \\ H^2 \end{array} \right. \right]$$

On voit qu'il doit y avoir autant d'oxamides que d'ammoniaques composées proprement dites.

URÉE.

$C^2H^4Az^2O^2 = 60$ ou 750.

1160. **Préparation et propriétés de l'urée.** — Cette substance fut extraite pour la première fois de l'urine, en 1773, par Rouelle le jeune ; mais elle n'a été obtenue à l'état pur qu'en 1799, par Fourcroy et Vauquelin. L'ancien procédé auquel l'urée doit son nom a été abandonné depuis que l'on est parvenu à préparer cette substance par des procédés de laboratoire qui ne sont nullement repoussants. Le meilleur procédé pour obtenir l'urée est celui qui a été proposé par M. Liebig.

On réduit en poudre très-fine 28 parties de prussiate jaune de potasse bien sec, et on le mélange intimement avec 14 parties de peroxyde de manganèse également bien pulvérisé. On chauffe au rouge le mélange sur une plaque en tôle pour qu'il prenne feu ; alors on le remue continuellement dans le but d'éviter l'agglomération. Dès que la réaction est terminée, on lessive la masse avec de l'eau froide, et l'on ajoute à la solution 20 $\frac{1}{2}$ parties de sulfate d'ammoniaque sec. S'il se dépose du sulfate de potasse, on le sépare par filtration, et l'on fait évaporer le liquide pour obtenir encore de nouveaux cristaux de ce même sel qu'on enlèvera au fur et à mesure. Enfin, quand tout le liquide est évaporé

à siccité, on reprend le résidu par de l'alcool bouillant, qui ne dissout que l'urée et la dépose, par le refroidissement, à l'état cristallisé.

Dans cette opération il se forme du cyanate de potasse qui, mis en contact avec du sulfate d'ammoniaque, produit du sulfate de potasse et de l'urée : ce corps renferme tous les éléments du cyanate d'ammoniaque sans avoir la constitution de ce sel.

L'urée pure cristallise dans l'eau en longs prismes aplatis, sans faces terminales, incolores, neutres, et doués d'une saveur fraîche et amère qui rappelle celle du nitre. Elle est soluble dans son poids d'eau à 15°, dans 5 parties d'alcool froid ($d = 0,816$) et dans 2 parties d'alcool bouillant.

Quoique l'urée ne soit pas déliquescente, néanmoins, broyée avec certains sels hydratés, le sulfate de soude par exemple, elle en absorbe l'eau et se liquéfie. (PELOUZE).

L'urée fond vers 120°, se décompose à une température un peu plus élevée, en dégageant de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque et en laissant de l'*amméline* pour résidu.

$$\underbrace{4C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} = \underbrace{C^6H^5Az^5O^4}_{\text{Amméline.}} + CO^2 + 4AzH^3$$

Si l'on chauffe plus fortement, on obtient de l'acide cyanurique, plus de l'acide cyanique (260, 261).

Le chlore sec, en agissant sur de l'urée en fusion, produit de l'acide cyanurique $(CyO,HO)^3$, de l'azote, de l'acide chlorhydrique et de l'hydrochlorate d'ammoniaque.

L'acide nitreux décompose l'urée en gaz acide carbonique, azote et eau.

$$C^2H^4Az^2O^2 + 2AzO^3 = 2CO^2 + 2Az + 4HO.$$

Une dissolution aqueuse d'urée, exposée à l'air, finit par ne plus contenir que du carbonate d'ammoniaque : cette métamorphose est provoquée par des matières de nature organique qui passent de l'air dans la dissolution ; aussi la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque est-elle très-prompte dans l'urine à cause des matières muqueuses que ce liquide renferme. Toutefois M. Bunsen est parvenu à transformer l'urée en carbonate d'ammoniaque en en exposant la dissolution aqueuse à la température de + 240°.

Chauffée avec de la potasse, ou traitée par de l'acide sulfurique concentré, ou bien chauffée à 140° avec de l'eau dans un tube scellé à la lampe, l'urée se convertit en acide carbonique et en ammoniaque.

L'urée se comporte avec les acides comme un alcaloïde ; cependant, elle ne se combine pas avec les acides lactique, urique, hippurique et chlorique. Elle se combine aussi avec quelques oxydes, tels que ceux de mercure et d'argent, et avec quelques sels tels que chlorures de sodium et de mercure, nitrates de soude, de chaux et d'argent.

Dès que l'on considère l'urée comme une diamide, évidemment elle doit appartenir à la section des diamides primaires et doit avoir pour formule rationnelle :

$$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2O^2 \text{ (= carbonyle, radical diatomique).} \\ H^2 \\ H^2 \end{array} \right.$$

1161. Urées composées de M. Zinin. — M. Zinin est parvenu à remplacer dans l'urée une molécule d'hydrogène par un radical acide monoatomique, et il a obtenu ainsi des composés intermédiaires entre les diamides primaires et les diamides secondaires. Pour obtenir ces nouveaux corps, M. Zinin a fait agir des chlorures de radicaux acides monoatomiques sur l'urée. Ainsi, avec le *chlorure d'acétyle* ($C^4H^3O^2,Cl$), il a obtenu l'*acétylurée* :

$$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2O^2 \\ H + C^4H^3O^2 \\ H^2 \end{array} \right.$$

avec le *chlorure de butyryle* ($C^8H^7O^2,Cl$), il a obtenu la *butylurée* :

$$Az^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2O^2 \\ H + C^8H^7O^2 \\ H^2 \end{array} \right.$$

1162. Urées composées de M. Wurtz. — Il est fort remarquable qu'on ne soit jamais parvenu à introduire dans l'urée un second radical acide monoatomique, tandis que M. Wurtz en substituant le sulfate d'une ammoniaque composée au sulfate ammoniacal normal, pour la préparation de l'urée, est parvenu à introduire dans cette substance un et deux radicaux alcooliques à la place d'hydrogène, et à obtenir ainsi des urées dites compo-

sées, dont la constitution est indiquée par les formules suivantes :

$$\text{Méthylurée} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad Az^2 \left\{ \begin{array}{c} C^2O^2 \\ H + C^2H^3 \\ H^2 \end{array} \right.$$

$$\text{Diméthylurée} \ldots\ldots\ldots \quad Az^2 \left\{ \begin{array}{c} C^2O^2 \\ (C^2H^3)^2 \\ H^2 \end{array} \right.$$

$$\text{Méthyléthylurée} \ldots\ldots\ldots \quad Az^2 \left\{ \begin{array}{c} C^2O^2 \\ \left[\begin{array}{c} C^2H^3 \\ C^4H^5 \end{array}\right] \\ H^2 \end{array} \right.$$

Il est aisé de comprendre que chaque ammoniaque composée peut engendrer une urée composée, qu'il est possible d'introduire dans l'urée d'autres radicaux alcooliques comme le *phényle* ($C^{12}H^5$), l'*allyle* (C^6H^5), etc., et de préparer ainsi une multitude d'urées modifiées, appartenant toujours au même type et jouissant de mêmes propriétés fondamentales.

1163. **Remarques sur les diamides secondaires et ternaires, et sur les triamides.** — Ce que nous avons dit jusqu'à présent dans cette leçon, nous dispense de parler des autres *diamides* et des *triamides*; car chacun peut se faire, dès à présent, une idée de ces différentes classes d'amides, sauf à consulter les traités généraux pour connaître les espèces qui s'y rapportent. Il suffit d'avoir sous les yeux le tableau de la classification des amides pour comprendre qu'une diamide et une triamide, appartenant au type ammoniaque double ou triple, pourront subir une foule de modifications en vertu de substitutions de radicaux divers monoatomiques ou polyatomiques à leur hydrogène.

Ainsi, en supposant, par exemple, qu'une triamide tertiaire puisse changer son hydrogène pour trois radicaux acides triatomiques, ou pour leurs équivalents de radicaux monoatomiques ou biatomiques, on voit de combien de nouvelles espèces elle sera la source sans changer de type.

Ajoutons que l'expérience ayant montré que, dans les amides, une partie de l'hydrogène peut être remplacée par un radical alcoolique, elle permet d'admettre une nouvelle famille d'amides (*alcalamides* de Gerhardt), tout aussi nombreuse que la précédente, susceptible d'un égal classement, et caractérisée par la réunion de radicaux acides et de radicaux alcooliques dans la même molécule.

Enfin il faut encore faire entrer dans la nombreuse famille des amides, ces corps singuliers, observés pour la première fois par Laurent, et qui proviennent de l'action réciproque de l'ammoniaque et de certains aldéhydes, et notamment des aldéhydes naturels tels que les essences, d'amandes amères, de cannelle, de cumin etc., etc.; on les appelle *hydramides*, pour les distinguer des *amides*, dont elles ont sans doute la constitution, mais dont elles diffèrent, tant par leur mode de formation que par l'ensemble de leurs propriétés.

1164. **Les amides peuvent-elles être rattachées au type eau?** — Nous avons considéré les amides comme étant de l'ammoniaque modifiée, et par conséquent nous avons fait succéder leur étude à celle des alcaloïdes. Cette interprétation de la constitution des amides est fondée sur leur mode de formation et sur la décomposition qu'elles éprouvent de la part des alcalis; mais si l'on considère d'autres réactions, telles que celles provoquées par le perchlorure de phosphore, l'acide sulfurique fumant, etc., on est obligé de reconnaître que les amides se comportent, dans ce cas particulier, comme des oxydes, et que, par conséquent, elles se rattachent au type eau, ce qui prouve une fois de plus que rien n'est absolu dans le choix des types, et qu'il est uniquement justifié par la plus ou moins grande facilité qu'il offre au chimiste pour expliquer un ensemble de réactions.

Malgré notre préférence pour la théorie qui assimile les amides à l'ammoniaque, nous ne saurions blâmer ceux qui rattachent les amides aux éthers composés et aux sels ammoniacaux, corps qui appartiennent au type eau; et comme cette manière de voir est la seule adoptée dans la plus grande partie des ouvrages, nous terminerons, dans l'intérêt des jeunes élèves, croyons-nous, par mettre en relief les faits qui servent de lien entre les éthers, les amides et les sels ammoniacaux.

Un acide et un alcool donnent un éther composé, si l'on en retranche deux molécules d'eau.

Un acide et de l'ammoniaque donnent une amide, si l'on en retranche deux molécules d'eau.

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Acide acétique.....} = C^4H^4O^4 \\ \text{Alcool...........} = C^4H^6O^2\end{array}\right\} - 2HO = \underbrace{C^4H^5O,C^4H^3O^3}_{\text{Éther acétique.}}$$

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Acide acétique.....} = C^4H^4O^4 \\ \text{Ammoniaque......} = H^3Az\end{array}\right\} - 2HO = \underbrace{C^4H^5O^2Az}_{\text{Acétamide.}}$$

Un éther composé, traité par la potasse, donne un sel de potasse et dégage de l'alcool.

Une amide, traitée par la potasse, donne un sel de potasse et dégage de l'ammoniaque.

$$\underbrace{C^4H^5O,C^4H^3O^3}_{\text{Éther acétique.}} + \underbrace{KO,HO}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}$$

$$\underbrace{C^4H^5O^2Az}_{\text{Acétamide.}} + KO,HO = KO,C^4H^3O^3 + \underbrace{H^3Az}_{\text{Ammoniaque.}}$$

Les acides biatomiques et l'alcool engendrent des éthers composés acides (acides viniques), en perdant les éléments de deux molécules d'eau.

$$\left.\begin{array}{l}\text{Acide oxalique.....} = C^4H^2O^8 \\ \text{Alcool ....} = C^4H^6O^2\end{array}\right\} - 2HO = \underbrace{C^4H^5O,C^4HO^7}_{\text{Acide oxalovinique.}}$$

$$\left.\begin{array}{l}\text{Acide oxalique ....} = C^4H^2O^8 \\ \text{Ammoniaque......} = H^3Az\end{array}\right\} - 2HO = \underbrace{C^4H^3AzO^6}_{\text{Acide oxamique.}}$$

Un sel ammoniacal auquel on soustrait les éléments de quatre molécules d'eau donne un nitryle ou cyanure de radical alcoolique.

Une amide en fait autant, si l'on y soustrait les éléments de deux molécules d'eau.

Sous l'action de la potasse, les nitryles s'assimilent les éléments de quatre molécules d'eau et reproduisent le sel ammoniacal, en passant probablement par l'état d'amide.

Enfin les éthers, les amides et les sels ammoniacaux peuvent avoir une formule commune avec les oxydes, et appartenir par conséquent au type eau, ainsi que l'exemple suivant le montre :

$$\underbrace{\left.\begin{array}{l}C^4H^3O^2 \\ C^4H^5\end{array}\right\} O^2}_{\text{Éther acétique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{l}C^4H^3 \\ H^2Az\end{array}\right\} O^2}_{\text{Acétamide.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{l}C^4H^3O^2 \\ H^4Az\end{array}\right\} O^2}_{\text{Acétate d'ammoniaque.}}$$

1164 *bis*. **Importance du rôle des carbures d'hydrogène dans la plus grande partie des faits précédemment observés.** — Nous avons dû être frappé du rôle considérable que les corps binaires composés d'hydrogène et de carbone, ont joué dans une grande partie des phénomènes que nous avons étudiés jusqu'à ce jour. Et le nombre de ces corps binaires, qu'on ap-

pellera, comme on voudra, ou *carbures d'hydrogène*, ou *hydrogène-carbonés*, est si grand, et leurs origines sont si diverses et si variées; que nous risquerons fort d'en affaiblir, sinon d'en perdre le souvenir, si nous ne jetons pas sur eux un coup d'œil synthétique, qui nous en rappelle au moins la composition, la provenance et les fonctions.

Les nombreux carbures d'hydrogène, que nous avons étudiés ou entrevus, peuvent être ramenés à huit groupes, dont les espèces, quelque nombreuses qu'elles soient pour chacun d'eux, sont représentées par une formule générale, et pour ainsi dire typique.

SÉRIE DES GROUPES ET DE LEURS FORMULES TYPIQUES.

1er	groupe	(hydrures)	$C^{2n}H^{2n+2}$
2e	—	(éthylènes)	$C^{2n}H^{2n}$
3e	—	(acétylènes)	$C^{2n}H^{2n-2}$
4e	—	(térébènes)	$C^{2n}H^{2n-4}$
5e	—	(benzènes)	$C^{2n}H^{2n-6}$
6e	—	(cinnamènes)	$C^{2n}H^{2n-8}$
7e	—	(naphtalènes)	$C^{2n}H^{2n-12}$
9e	—	(stilbènes)	$C^{2n}H^{2n-16}$

En comparant les différents termes de cette série, on est frappé par la circonstance que l'hydrogène, d'abord en excès sur le carbone, passe à des rapports égaux, puis il va en décroissant avec une telle régularité, que l'on se demande s'il n'y aurait pas deux lacunes alternes entre le sixième et le huitième groupe; on se demande encore si le nombre de ces groupes ne pourra pas augmenter, et si les carbures d'un groupe ne pourront pas passer à des groupes supérieurs, ou à des groupes inférieurs.

Toutes réserves faites en faveur de l'expérience, rien ne s'oppose à ce que l'on admette *à priori*, qu'il reste à découvrir des carbures d'hydrogène ayant pour formules :

$$C^{2n}H^{2n-10} \ldots\ldots \quad C^{2n}H^{2n-14} \ldots\ldots \quad C^{2n}H^{2n-18} \ldots\ldots \text{ etc., etc.}$$

Ajoutons qu'il est déjà démontré, grâce aux progrès de la synthèse chimique, que des espèces, en s'enrichissant ou en s'appauvrissant d'hydrogène, peuvent monter ou descendre la série, ainsi que nous le verrons dans un instant.

Tous ces groupes n'offrent pas le même intérêt ; les deux premiers et le cinquième sont principalement remarquables à cause

de leurs fonctions chimiques. Dérivés de la décomposition ignée de certains sels de la série des acides gras, ou de la décomposition des alcools, ou bien encore (et c'est le cas des benzènes) de la distillation du goudron ou des sels à acides aromatiques, ils jouissent de la propriété, les deux premiers, de pouvoir produire les alcools qui les ont engendrés, et le dernier, de donner naissance à des alcaloïdes dès qu'il aura été modifié par l'acide azotique.

Ainsi l'*hydrure de méthyle* C^2H^4 soumis à l'action du chlore passe à l'état de chlorure de méthyle C^2H^3Cl, qui sous l'action de la potasse devient esprit de bois ou alcool méthylique.

(BERTHELOT.)

L'*éthylène*, ou gaz oléifiant C^4H^4, combiné par une longue agitation avec l'acide sulfurique, donne naissance à de l'acide-sulfovinique, $C^4H^6O^2 2SO^3$, qui, étendu d'eau et puis distillé, se décompose et rend libre de l'alcool. (BERTHELOT.)

On ne peut pas douter que ce que l'on fait avec une espèce d'un groupe, on ne puisse le faire également avec toutes les autres espèces du même groupe.

Les *benzènes* peuvent avoir plusieurs origines, mais la plus ordinaire, du moins pour un grand nombre d'entre eux, est la distillation du goudron. Nous avons dit que ce qui caractérise les carbures de ce groupe c'est de pouvoir engendrer des alcaloïdes. La *benzine* $C^{12}H^6$ traitée par l'acide azotique se modifie par substitution et devient nitro-benzine $C^{12}H^5AzO^4$. Ce dernier composé soumis à l'action réductrice de l'hydrosulfate d'ammoniaque passe à l'état d'aniline $C^{12}H^7Az$. (ZININ.)

Le groupe des *acétylènes* a quelque analogie avec le groupe qui le précède, en ce que les espèces qu'il renferme, ou du moins celles qui sont le mieux caractérisées, tel que l'acétylène, ont la propriété, sous l'influence de l'acide sulfurique, de s'assimiler les éléments de deux équivalents d'eau, et de former un nouvel alcool, qui n'est pas l'alcool générateur, mais qui appartient incontestablement à la famille des alcools.

Ainsi l'*acétylène* C^4H^2, se combine avec l'acide sulfurique et donne un acide vinique qui étendu d'eau et soumis à l'ébullition rend libre l'alcool acétylique $C^4H^4O^2$. (BERTHELOT.)

La formation de l'acétylène montre la possibilité qu'un carbure d'hydrogène d'un groupe passe dans un autre groupe.

L'*éthylène* (2[e] groupe) soumis à une température élevée se décompose, et parmi les produits de sa décomposition il y a de l'acétylène (3[e] groupe). Mais si l'acétylène combiné au cuivre,

est mis en contact avec du zinc et de l'ammoniaque, il abandonne le cuivre, s'assimile de l'hydrogène, et passe à l'état d'éthylène. (BERTHELOT.)

On ne peut parler de l'acétylène, sans se souvenir d'une des plus belles expériences de la chimie synthétique. Quand on fait circuler de l'hydrogène dans un vase où se trouvent deux pointes de charbon entre lesquelles se produit l'arc voltaïque, et par conséquent une élévation excessive de température, le carbone et l'hydrogène se combinent entre eux et forment de l'acétylène. En effet, si on dirige le gaz qui sort du vase dans une dissolution de protochlorure de cuivre ammoniacal, il se forme un abondant précipité rouge d'acétylure de cuivre. (BERTHELOT.)

Le 4e groupe renferme les *térébènes*, dont nous verrons le type dans l'essence de térébenthine $C^{20}H^{16}$. La plus grande partie des espèces qui se trouvent dans ce groupe sont des essences, dont nous avons pu apprécier l'importance lorsque nous en avons fait une étude spéciale.

Les trois derniers groupes renferment trop peu d'espèces pour que nous ayons à les examiner à un point de vue général. Nous rappellerons seulement que, par les propriétés remarquables dont jouit la naphtaline (1031), qui nécessairement est le type des *naphtalènes*, si jamais ce groupe était destiné à s'enrichir de nombreuses espèces, il prendrait rang probablement parmi les groupes les plus importants de la série.

Nous venons de terminer, par ces considérations et par l'étude des bases organiques et des amides, cette partie de la chimie que l'on appelle *végétale*. Il nous reste à voir la partie qui est désignée par le nom de chimie *animale*.

RÉSUMÉ.

1146. Le procédé général de préparation d'une base organique proprement dite consiste à traiter par de l'oxyde d'argent le produit de l'action d'un éther haloïde (bromure ou iodure) sur un *alcaloïde nitrylé*.

1147. On obtient l'*oxyde de tétréthylammonium* ($C^{16}H^{20}Az,O+aq$) en faisant agir l'oxyde d'argent sur l'iodure de ce radical. Cet oxyde est soluble, très-alcalin, neutralise les acides, saponifie les corps gras et a toutes les propriétés chimiques des alcalis.

1148. L'*oxyde de phosphéthylium* ($C^{16}H^{20}Ph,O+aq$) est le produit de l'action de l'oxyde d'argent sur l'iodure de phosphéthylium. Il a les propriétés chimiques des alcalis.

1149. Les bases organiques sont des oxydes de métaux organiques comparables à l'ammonium, et jouant le même rôle que ce corps.

1150. Les amides sont de l'ammoniaque dont l'hydrogène est remplacé, en tout ou en partie, par un radical ou des radicaux acides. Elles appartiennent au type ammoniaque, et elles se divisent en trois classes, selon qu'elles se rattachent à une, ou à deux, ou à trois molécules d'ammoniaque réunies en une seule molécule. Chaque classe se partage en trois sections, suivant que le tiers ou les deux tiers ou la totalité de l'hydrogène ont été remplacés par un radical acide.

1151. Les *amides primaires* correspondent à une molécule d'ammoniaque dont le tiers de l'hydrogène a été remplacé par un radical acide. Par l'action des alcalis, ou des acides, ou de l'eau, elles se décomposent et reproduisent de l'ammoniaque et l'acide de leur radical organique. Traitées par l'anhydride phosphorique, elles donnent des cyanures alcooliques (nitryles). Elles sont décomposées par l'acide sulfurique fumant et produisent, suivant la température, de l'acide sulfurique copulé avec un autre acide ou avec un hydrogène carboné.

On les prépare en faisant agir l'ammoniaque sur les éthers composés, ou sur les anhydrides, ou sur les chlorures de radicaux acides, ou bien encore en distillant un mélange équiatomique de sel ammoniac et d'un sel alcalin organique.

1152. L'*acétamide* ($C^4H^5O^2Az$) se forme par le contact prolongé de l'ammoniaque et de l'éther acétique. L'acétamide fond à 78°, bout à 221°, absorbe l'humidité de l'air, et passe avec une grande facilité à l'état d'acétate d'ammoniaque.

1153. Lorsque l'éther benzoïque et l'ammoniaque, étant renfermés dans un tube scellé à la lampe, sont chauffés au-dessus de 100°, ils donnent naissance à la *benzamide* ($C^{14}H^7O^2Az$), corps cristallisable dans le système rhomboédrique, fusible à 115°, volatil, très-peu soluble dans l'eau, donnant du *cyanure de phényle* ($C^{14}H^5Az$) lorsqu'on le chauffe avec de l'anhydride benzoïque, et pouvant se combiner avec le brôme, l'acide chlorhydrique et l'oxyde de mercure.

1154. Lorsque, dans une amide, les deux tiers de l'hydrogène sont remplacés par deux radicaux acides, le composé porte le nom générique d'*amide secondaire*, ou bien d'*imide*, si le remplacement a lieu par un radical biatomique. Les amides secondaires ont une réaction acide, sont solubles dans l'ammoniaque et peuvent changer le dernier tiers de leur hydrogène pour une molécule d'argent. Elles proviennent de l'action réciproque de chlorures de radicaux acides et d'amides primaires; les imides proviennent de la distillation des sur-sels ammoniacaux à acides biatomiques.

1155. La *benzoïlsalicylamide* $\left(Az\left\{\begin{matrix}C^{14}H^5O^4\\C^{14}H^5O^2\\H\end{matrix}\right.\right)$, exemple d'une *amide secondaire*, est le résultat de l'action du chlorure de benzoïle sur la salicylamide. Cette amide cristallise en aiguilles fines, fusibles en un liquide gluant.

1156. La *succinimide* $\left(Az\left\{\begin{matrix}(C^8H^4O^4)''\\H\end{matrix}\right.\right)$, exemple d'une *imide*, est le produit de la distillation du succinate acide d'ammoniaque. Elle cristallise en tables rhombes, fusibles à 210°.

1157 et **1158**. Les *amides tertiaires* sont le produit de l'action des chlorures de radicaux acides sur les amides secondaires. Un exemple de cette sorte d'amide, on le trouve dans la *benzacétosulfophénylamide* $\left(Az \begin{cases} C^{12}H^5S^2O^4 \\ C^{14}H^5 \quad O^2 \\ C^4 \; H^3 \quad O^2 \end{cases} \right)$, corps cristallisable provenant de l'action du chlorure d'acétyle sur la benzosulfophénylamide argentique.

1159. On prépare ordinairement l'*oxamide* ($C^4H^4O^4Az^2$) en faisant agir l'ammoniaque sur l'éther oxalique. L'oxamide est une substance blanche, pulvérulente, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, volatile quand on la chauffe dans un vase ouvert, et décomposable en carbonate d'ammoniaque et oxyde de corbone, lorqu'on la chauffe avec de l'eau à 140° et en vase clos : l'acide azotique la décompose en azote, protoxyde d'azote et acide carbonique; elle peut se combiner au bioxyde de mercure.

L'oxamide représente une *diamide primaire* $\left(Az^2 \begin{cases} (C^4O^4)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{cases} \right)$.

1160. On obtient généralement l'*urée* ($C^2H^4Az^2O^2$) en traitant du cyanate de potasse par du sulfate d'ammoniaque. Elle cristallise en prismes aplatis très-solubles dans l'eau, fusibles à 120° : suivant la température à laquelle on la décompose, elle donne, en outre d'acide carbonique, ou de l'ammoniaque, ou de l'amméline, ou de l'acide cyanique, ou de l'acide cyanurique.

L'urée se comporte comme un alcaloïde à l'égard des acides et peut se combiner avec certains oxydes métalliques et avec des sels. Considérée comme une *diamide primaire*, elle est représentée par cette formule : $\left(Az^2 \begin{cases} (C^2O^2)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{cases} \right)$.

1161. En traitant l'urée par un chlorure à radical acide, on remplace une molécule de son hydrogène par une molécule de ce radical, et l'on a ainsi une *urée composée* qui portera le nom d'*acétylurée*, si le radical est l'*acétyle*, de *butylurée*, si le radical est le *butyryle*, etc., etc.

1162. Si une ou deux molécules d'hydrogène de l'urée sont remplacées par un radical alcoolique, on aura une *urée composée* qu'on nommera *méthylurée* ou *diméthylurée*, *éthylurée* ou *diéthylurée*, etc., etc., selon que le radical introduit sera de l'éthyle ou du méthyle, etc., etc.

1163. Dès que l'on considère les *diamides* et les *triamides* comme des corps appartenant au type ammoniaque double ou triple, on conçoit de quelle nature seront les modifications dont elles seront susceptibles. L'hydrogène de chaque type pouvant être remplacé par des radicaux acides différents doués d'atomicités diverses, le nombre de ces amides sera considérable, sans compter que l'hydrogène peut même être remplacé par des radicaux alcooliques.

1164. En interprétant la constitution des amides d'après certaines réactions, on peut la trouver analogue à celle des oxydes, et par conséquent à celle de l'eau. Envisagées sous ce point de vue, les amides se rapprochent des éthers composés et des sels ammoniacaux, et avec ces deux classes de corps elles forment, pour ainsi dire, un seul faisceau.

1164 *bis*. Les carbures d'hydrogène peuvent être divisés en huit groupes, et leurs compositions si diverses peuvent être ramenées à huit formules typiques. Par les propriétés remarquables dont un grand nombre de ces corps sont doués, on peut dire que le rôle qu'ils jouent dans la chimie dite organique est des plus considérables.

LXXVIe LEÇON

ŒUF. — SANG.

SOMMAIRE. — 1165. Composition de l'*œuf de poule*. — 1166. Propriétés et préparation de l'*albumine de l'œuf*. — 1167. Propriétés du *jaune d'œuf*; extraction et caractères de son principe immédiat azoté, la *vitelline*. — SANG. — 1168. Composition immédiate du sang. — 1169. Préparation et propriétés de l'*hématosine*. — 1170. Préparation et propriétés de l'*hématocristalline*. — 1170 *bis*. Préparation et propriétés de la *globuline*. — 1171. Caractères des globules sanguins. — 1172. Caractères du sang considéré dans son ensemble. — SANG MORBIDE. — 1173. Modifications qu'éprouve le sang sous des influences pathologiques. — ANALYSE DU SANG. — 1174. Dosage de la *fibrine*. — 1175. Dosage des *globules*. — 1176. Dosage des parties liquides et solides du *sérum*. — 1177. Dosage simultané de la fibrine et des globules. — 1178. Dosage de l'albumine. — 1179. Dosage collectif de tous les sels minéraux. — 1180. Applications techniques du sang. — RÉSUMÉ.

Nous avons commencé l'étude de la *chimie organique* dite *végétale* par l'examen des principes immédiats de la graine. Nous commencerons de même l'étude de la *chimie organique* dite *animale* par l'examen des principes immédiats de l'œuf.

1165. Composition de l'œuf de poule. — Si nous jetons les yeux sur la composition de l'œuf de poule, que nous prendrons pour exemple comme espèce d'œuf la plus commune, nous verrons que les principes qui y dominent nous sont déjà connus.

COMPOSITION DE L'ŒUF DE POULE.

Blanc.. . 60 =	Eau.		
	Albumine.		
	Membranes et traces de matière sucrée.............	Sucre de raisin. Sucre de lait.	
Jaune .. $\frac{40}{100}$ =	Eau.........		51,486
	Vitelline (variété d'un principe protéique)...... ..		15,760
	Margarine et oléine.........		21,304
	Acides oléique et margarique		7,226
	Acide phosphoglycérique............		1,200
	Cholestérine (matière grasse non saponifiable).. .		438
	Matière cérébérique		300
	Matière extractive analogue à l'extrait de viande..		400
	Phosphate et hydrochlorate	de potasse ..., de soude......., de chaux......., de magnésie..., d'ammoniaque..	1,333
	Matière colorante, acide lactique, et fer.		0,553
			100,000

En effet, les proportions des matières protéiques et des corps gras y sont le plus fortes.

En étudiant la graine, nous avons appris à connaître les substances grasses et protéiques; toutefois nous avons réservé l'étude plus approfondie de ces dernières pour le moment où nous nous occuperions de chimie animale.

L'œuf nous présente donc l'occasion de compléter les notions que nous avons déjà acquises sur l'*albumine*: nous ne tarderons pas à en faire autant pour la *fibrine* et pour la *caséine*.

1166. Propriétés et préparation de l'albumine de l'œuf. — Le blanc d'œuf n'est qu'une dissolution aqueuse assez concentrée d'albumine renfermée, comme l'humeur vitrée de l'œil, dans les espaces celluleux formés par une membrane extrêmement mince et facile à déchirer. Les cellules extérieures contiennent une albumine plus liquide que celle qui touche au jaune.

La quantité de matière solide de l'albumine ne dépasse pas 12,4 pour 100.

Le blanc d'œuf observé au microscope laisse voir des groupes d'aiguilles très-fines composées de *margarine*.

L'albumine se présente sous deux états distincts: l'*albumine soluble* et l'*albumine insoluble* ou *coagulée*. On obtient cette dernière en exposant l'albumine soluble récente à une température qui peut osciller entre 60 et 70°. Ce changement d'état n'entraîne

avec lui aucun changement de composition ni de propriétés chimiques.

L'albumine extraite d'un œuf de plusieurs jours est privée de la propriété de se coaguler par la chaleur quand elle se trouve en présence d'une quantité considérable d'eau.

Lorsque l'albumine a été desséchée à une basse température, elle a perdu la faculté de se coaguler par la chaleur.

L'albumine liquide présente en général une réaction alcaline ; elle est lévogire.

Nous connaissons déjà la composition de l'albumine (755) ; mais, outre les principaux éléments communs à toutes les matières animales, elle renferme encore du phosphore, du soufre, du phosphate de chaux, du chlorure de sodium et de la soude ; dans l'albumine de l'œuf, on a constaté du lactose et du glucose : c'est dans l'albumine du sang des mammifères que l'on a trouvé le plus de soufre.

Lorsqu'on fait bouillir, pendant soixante heures au moins, de l'eau tenant en suspension de l'albumine coagulée, celle-ci disparaît peu à peu, parce qu'elle s'oxyde et devient soluble. L'alcool, la créosote, l'éther, l'essence de térébenthine et presque tous les acides précipitent en blanc l'albumine : les acides acétique et phosphorique font exception. Cependant l'albumine du sang des mammifères n'est coagulée ni par l'essence de térébenthine ni par l'éther.

L'acide azotique, étant de tous les acides celui qui coagule le plus facilement l'albumine, sert à reconnaître la présence de ce corps dans les liquides de l'organisme animal. L'acide chlorhydrique concentré et bouillant dissout l'albumine en produisant une liqueur d'un beau bleu, réaction caractéristique propre à toutes les matières albuminoïdes. Cependant l'albumine des œufs de certains poissons se dissout sans aucune coloration, dans l'acide chlorhydrique et elle commence à se coaguler vers 45°.

L'albumine des œufs de tous les oiseaux ne présente pas les mêmes caractères que celle des œufs des gallinacés. Ainsi les œufs des palmipèdes et des échassiers contiennent de l'albumine qui est coagulée par l'acide azotique ; mais si elle est étendue de trois volumes d'eau, elle ne se coagule plus par la chaleur.

Les oiseaux de proie, certains passereaux et grimpeurs donnent des œufs dont l'albumine ne se coagule ni par la chaleur ni par l'acide azotique. (VALENCIENNES et FRÉMY.)

Ajoutons toutefois que les albumines du sang et du jaune d'œuf de ces oiseaux ne présentent plus ces différences.

Les dissolutions d'albumine ne sont vraiment coagulées par les acides minéraux puissants, que lorsque ceux-ci interviennent en assez grande proportion. Cela est si vrai que le liquide albumineux frais et par conséquent trouble, devient limpide en présence d'une petite quantité de ces acides; mais si à une dissolution acidulée et limpide d'albumine, on ajoute de la dextrine, il se produit aussitôt un précipité intense insoluble dans un excès de dextrine aussi bien que dans un excès d'acide.

La gomme arabique précipite de son côté les liquides albumineux acidulés, pourvu qu'elle ne soit pas employée en excès, car, dans ce cas, le dépôt se dissoudrait; mais vient-on à chauffer à l'ébullition, un dépôt reparaît.

Il faut donc conclure que les liquides albumineux acidulés et incoagulables par la chaleur le deviennent à l'aide de la gomme. (Gunsberg.)

Les alcalis caustiques dissolvent l'albumine et la transforment en *protéine*. Lorsqu'on fait bouillir l'albumine avec une dissolution concentrée de potasse, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, la dissolution contient du carbonate et du formiate de potasse, de la *leucine* ($C^{12}H^{13}AzO^{4}$), et deux autres corps que l'on désigne sous le nom de *protide* ($C^{13}H^{8}Az^{2}O^{4}$) et d'*érythroprotide* ($C^{13}H^{8}Az^{2}O^{5}$).

La baryte, la strontiane, la chaux se combinent avec l'albumine telle qu'elle existe dans les œufs et dans le sang, et donnent un produit très-solide, très-agglutinatif qui, après la dessiccation, résiste à l'eau bouillante [1].

L'albumine forme des composés insolubles avec plusieurs sels métalliques, et en particulier avec le sublimé corrosif; c'est pourquoi on recommande, dans les empoisonnements occasionnés par cette même substance, l'emploi du blanc d'œuf. C'est encore à cause de cette dernière propriété que l'on emploie le sublimé corrosif pour conserver les pièces anatomiques.

Le prussiate jaune de potasse ne précipite l'albumine que de ses dissolutions acides, et l'infusion de noix de galle la précipite de sa dissolution aqueuse.

Pour avoir de l'albumine pure, on agite vivement du blanc d'œuf dans deux fois son volume d'eau, on passe le liquide par

[1] Le mastic d'albumine et de chaux est employé dans les laboratoires pour luter les appareils. On l'emploie aussi pour raccommoder la porcelaine cassée.

un linge et l'on y verse de l'acétate de plomb dissous. Le précipité qui se forme doit être lavé à l'eau froide, et puis soumis à l'action d'un courant d'acide carbonique. Il se déposera du carbonate de plomb, et l'albumine se dissoudra dans l'eau qui tenait en suspension l'albuminate de plomb. Cependant, cette dissolution contiendra encore un peu de plomb. Pour l'en débarrasser, on y verse quelques gouttes de dissolution d'hydrogène sulfuré et on la chauffe peu à peu jusqu'à ce qu'il y ait un commencement de coagulation.

Les premiers flocons d'albumine coagulée entraîneront, en se déposant, le sulfure de plomb, et la liqueur deviendra limpide. Qu'on l'évapore à 40°, son résidu sera de l'albumine pure.

(Wurtz.)

1167. Propriétés du jaune d'œuf; extraction et caractères de son principe immédiat azoté, la vitelline. — Le jaune d'œuf ou *vitellus* est visqueux, épais, peu transparent, coloré, tantôt en jaune rougeâtre, tantôt en jaune citron ; il est inodore et doué d'une saveur propre peu prononcée. Mêlé à l'eau, le jaune d'œuf forme une émulsion blanche à réaction alcaline et qui, par l'ébullition, se prend en une masse friable.

La glycérine dissout complétement le jaune d'œuf et de cette dissolution on a fait un médicament sous le nom de *glycomine*.

Le jaune d'œuf peut être privé de son eau par exosmose, en le renfermant dans une vessie et en plongeant la vessie dans une dissolution de sel marin.

Les matières colorantes du jaune d'œuf sont peu connues; on sait seulement qu'il en existe une jaune et une rouge, et que l'une d'elles contient du fer.

Les sels prédominants dans le jaune de l'œuf sont ceux à base de potasse et les métaphosphates. D'après M. Lehmann, dans 100 parties de cendre de jaune d'œuf, on en trouve 67 à 70 d'acide métaphosphorique.

Nous avons vu (1165) que le jaune d'œuf de poule est essentiellement formé de substances grasses et d'un principe azoté, que MM. Dumas et Cahours ont examiné les premiers et ont appelé *vitelline*. On isole ce principe en traitant à plusieurs reprises, par de l'éther, le jaune d'œuf cuit et débarrassé de ses membranes. Le résidu est la vitelline sous la forme d'une poudre blanche dépourvue de matières grasses, ayant la composition de l'albumine et possédant toutes les propriétés des corps protéiques.

Pour avoir la vitelline dissoute, on délaye du jaune d'œuf frais

dans beaucoup d'eau, et l'on attend que la liqueur se soit éclaircie. La liqueur surnageante se coagule entre 70 et 75°.

Le jaune d'œuf de poisson renferme aussi son principe vitellin; mais ce principe a des caractères particuliers et distinctifs, et il n'est pas le même dans toutes les espèces.

Ainsi, les œufs de quelques poissons cartilagineux renferment l'*ichthine;* ceux de quelques poissons osseux renferment l'*ichtidine* et l'*ichthuline.* Ajoutons que les œufs de quelques *chéloniens* fournissent un principe vitellin, l'*émydine,* qui ne ressemble à aucun des principes précédents. (VALENCIENNES et FRÉMY.)

Nous n'avons aucun intérêt à étudier les propriétés particulières de ces principes, et nous nous bornerons à réunir dans un seul tableau leurs analyses.

TABLEAU DES ANALYSES DES SUBSTANCES VITELLINES.

	VITELLINE.	ICHTHINE.	ICHTHIDINE.	ICHTHULINE.	ÉMIDINE.
Carbone........	53,00	51.00	?	52,50	49,40
Hydrogène.....	7,20	6.70	?	8,00	7,40
Azote..........	15,60	15.00	?	15,20	15.60
Phosphore	»	1,90	?	0,60	
Soufre........	»	»	?	1.00	27,60
Oxygène	21,20	25,40	?	22,70	
	100,00	100,00	?	100,00	100,00

Pendant l'incubation de l'œuf, l'albumine paraît se transformer en fibrine et donner naissance, avec le concours de l'oxygène atmosphérique, à toutes les substances azotées de l'organisation animale et rudimentaire.

La *vitelline* joue sans doute un rôle dans le développement du fœtus; mais, d'après les expériences de MM. Dumas et Cahours, elle paraît n'être que de l'albumine modifiée.

Ce qu'il y a de certain, c'est que l'œuf, avant l'incubation, renferme 60 p. 0/0 de blanc, et qu'après l'incubation, il n'en renferme plus que 2 à 3; en revanche, on y trouve de la fibrine qui constitue les muscles rudimentaires, et fait partie du liquide rouge (sang) qui circule dans le système vasculaire du fœtus.

L'étude de la fibrine, faite dans ce moment, ne serait donc que la continuation de l'étude de l'albumine; et comme cette substance n'arrive aux muscles que par l'intermédiaire du sang,

nous préluderons à l'étude de la fibrine par celle du sang lui-même, après avoir fait connaître toutefois la composition de la coquille qui sert de réceptacle à tous les principes immédiats de l'œuf.

COMPOSITION DE DIVERSES COQUILLES D'ŒUFS.

	ARDEA cinerea (Héron).	LARUS argentatus (Mouette).	PHASIANUS c lchicus (Faisan).	ANSER domesticus (Oie).	GALLUS domesticus (Poule).	ANAS domesticus (Canard)
Carbonate de chaux ..	94.60	91.96	93,33	93,26	93,70	94.43
— de magnésie.	0,69	0,76	0.66	0,72	1,30	0.50
Phosphates	0.42	0,83	1.37	0,47	0,76	0,84
Matières organiques ..	4,39	6,45	4,64	3,55	4,15	4,23
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

(Wickf.)

Quand on pense que les anciennes analyses de Vauquelin et de Proust accusent les unes 97 de carbonate de chaux, les autres 89,6 seulement, on est porté à conclure que la composition de la coquille de l'œuf n'est pas constante et qu'elle varie avec le régime alimentaire, ce qui a déjà été démontré par les expériences de M. Sace.

SANG

1168. **Composition immédiate du sang.** — Si l'on ouvre la veine d'un animal vertébré, il s'en écoule un fluide (le sang) rouge, alcalin, plus dense que l'eau (1,045 à 1,075 pour le sang de l'homme) qui, par le repos, se sépare en deux parties distinctes: l'une liquide et jaunâtre, le *sérum;* l'autre, molle et rouge, le *caillot*.

Le *sérum* se coagule par la chaleur, l'alcool, la créosote, les acides; en un mot, il a les principaux caractères d'une dissolution d'albumine. Sa densité est de 1,025.

Suivant M. Lehmann, 1,000 parties de sérum renferment :

Eau	902,00
Principes solides..........	97,10
	1000,00

Si l'on prend la moyenne des meilleures analyses du sérum, on trouve que les principes solides qu'il renferme ont la composition approximative suivante :

Fibrine............	4,00
Albumine.................	79,00
Corps gras	2,00
Matières extractives	4,00
Substances minérales.... ..	8,00

Les substances minérales se composent de chlorures, de sulfates, de phosphates alcalins et terreux.

Le *caillot*, renfermé dans un linge et malaxé sous l'eau préalablement bouillie, abandonne à ce liquide une matière rouge à laquelle le sang doit sa couleur, et il se réduit en une masse homogène, molle et demi-transparente : cette masse, qui représente à peine les 2 à 3 millièmes du sang dont elle provient, constitue ce que l'on appelle la *fibrine*.

De même que l'albumine, la fibrine affecte deux états différents : dans le sang, tel qu'il sort de la veine, elle est à l'état *soluble* ; dans le caillot, elle est à l'état *insoluble*.

La *fibrine* présente une texture remarquable : elle est formée de sphéroïdes, qui adhèrent entre eux de manière à former des chapelets ayant l'aspect de fils ou de fibres. Lorsqu'elle est humide, elle possède l'élasticité caractéristique de la viande fraîche, et contient à peu près les $\frac{3}{4}$ de son poids d'eau. Par une longue ébullition, elle absorbe de l'oxygène et devient en partie soluble ; elle peut même le devenir entièrement si, extraite du sang des jeunes animaux, elle est soumise à l'action d'une chaleur faible, mais prolongée : une fois dissoute, elle présente tous les caractères de l'albumine. Quelques acides désorganisent la fibrine, et la transforment en une masse blanche gélatineuse : un demi-millième d'acide chlorhydrique suffit pour produire cet effet qu'une faible quantité de suc gastrique augmente considérablement.

D'après M. Denis, la fibrine veineuse, broyée avec le tiers de son poids de nitre, quatre fois son poids d'eau, et $\frac{1}{10}$ de potasse, devient d'abord gélatineuse, puis visqueuse, enfin liquide, si toutefois on a la précaution d'abandonner le mélange à la température de 32°. Liquéfiée de cette manière, la fibrine se coagule par la chaleur et par les acides, et présente les principales propriétés de l'albumine ; cependant elle est précipitée par les

acides acétique et phosphorique, circonstance qui fait douter de la transformation de la fibrine en albumine. Il est vrai que M. Melsens a montré que l'albumine, sous l'influence de certains sels, devient précipitable non-seulement par l'acide acétique, mais même par l'acide phosphorique ordinaire ($PhO^5,3HO$); mais s'il n'en avait pas été ainsi, *la loi du partage des bases par les acides* aurait été en défaut (337 et 338). Il est évident que ce qui précipite l'albumine, tenant en dissolution du nitre, du sel marin ou du sulfate de soude, ce n'est ni l'acide acétique, ni l'acide phosphorique, mais cette portion d'acide azotique, ou chlorhydrique, ou sulfurique, qui a été mise en liberté par les deux autres acides.

Quoi qu'il en soit, la fibrine, en se liquéfiant, acquiert quelques caractères propres à l'albumine, et conserve ceux qui distinguent les matières protéiques. En effet, la fibrine solide ou liquide produit de la *protéine* lorsqu'elle est traitée par de la potasse, et donne une liqueur bleue lorsqu'elle se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Le salpêtre peut servir à distinguer les différentes variétés de fibrine : la fibrine tirée du sang artériel ou de la couenne et la fibrine des muscles ne sont point liquéfiables par ce sel ; la fibrine veineuse même lui devient rebelle quand elle a été exposée pendant longtemps à l'action de l'air. Cette différence tient à ce que la fibrine fraîche s'oxyde facilement; en absorbant de l'oxygène, elle change de nature et perd ses propriétés primitives. La fibrine artérielle et celle de la couenne ne peuvent donc pas avoir la même composition que la fibrine veineuse récente. Quant à la fibrine musculaire, on doit la considérer comme un élément d'un système organisé et soumis, par conséquent, à des lois spéciales. Nous verrons ailleurs combien la fibrine musculaire diffère de la fibrine du sang.

D'après ce que nous avons dit sur la manière de se procurer la fibrine, il est évident que celle-ci n'est pas le seul principe du caillot du sang ; elle s'y trouve accompagnée d'un nombre considérable de globules rouges, parmi lesquels on en remarque quelques-uns d'incolores.

GLOBULES DU SANG

Pendant longtemps on a cru que les globules rouges étaient formés d'une matière albumineuse, la *globuline*, identique avec

celle du cristallin de l'œil, et d'une substance colorante, l'*hématosine;* mais outre que l'identité entre la globuline et la matière albumineuse de l'œil n'est nullement prouvée, il paraît très-probable que ni la globuline ni l'hématosine ne préexistent dans les globules du sang, du moins telles que nous les connaissons à l'état isolé. La globuline et une autre substance tirée des globules par M. Funke, et qu'il nomme *hématocristalline* à cause de sa propriété de cristalliser, ne prennent naissance qu'à la suite de l'action de l'oxygène, de l'acide carbonique et de la lumière sur la matière albuminoïde des globules, et l'hématosine est-elle aussi un produit de la transformation de la matière colorante.

Il est donc plus exact de dire que les globules colorés du sang sont formés d'une substance albuminoïde, d'une autre substance colorante ferrugineuse, de quelques corps gras et salins, et enfin de certaines matières qu'on a nommées *matières extractives* à cause de leur nature indéterminée, le tout renfermé dans un sac membraneux albuminoïdique, que de préciser leurs principes immédiats constitutifs par des noms qui rappellent des individualités résultant d'altérations. Néanmoins, avant de parler des propriétés générales des globules, nous dirons comment ils servent à la préparation de l'*hématocristalline,* de la *globuline* et de l'*hématosine.*

HÉMATOSINE.

$C^{44}H^{21}Az^3O^6Fe = 403$ ou $5037,5$.

1169. **Préparation et propriétés de l'hématosine.** — D'après M. Lecanu, on se procure l'*hématosine*, dite *matière colorante du sang,* en versant goutte à goutte de l'acide sulfurique dans du sang humain défibriné par le battage, jusqu'à ce que le mélange se prenne en masse. On délaie cette masse dans l'alcool, on la presse fortement, puis on fait bouillir le résidu dans l'alcool à 36° contenant 5 centièmes d'acide sulfurique. On sature par l'ammoniaque la solution alcoolique, on la filtre et on l'évapore. Le résidu de l'évaporation est épuisé par l'eau bouillante tant que la liqueur troublera l'azotate de baryte : on le reprend alors par l'alcool à 45° chargé de 5 p. 0/0 d'acide sulfurique; on filtre, on sursature par l'ammoniaque la liqueur filtrée, on sépare le nouveau dépôt, enfin, on évapore la liqueur

ammoniacale, qui laissera pour résidu l'*hématosine pure*. Cette substance est solide, inodore, insipide : elle est insoluble dans l'eau, soluble à froid dans l'alcool à 45°, et dans l'éther qu'elle colore en rouge-sang. Lorsqu'elle a été obtenue par l'évaporation spontanée, elle est en lamelles à éclat métallique d'une couleur améthyste sur les bords, simulant tout à fait l'argent rouge des minéralogistes. Cent parties d'hématosine donnent, par la calcination, dix parties de peroxyde de fer.

On a admis pendant longtemps que le fer était la véritable matière colorante du sang, mais, d'après les travaux de Mulder, Scherer, Sanson, et de Van Geudœver, on peut enlever complétement le fer à l'hématosine, sans lui enlever sa couleur.

Le sang épanché dans l'épaisseur des tissus d'un animal vivant dépose, au bout de quelques jours, une substance cristalline, signalée pour la première fois par Éverard Home, et à laquelle Virchow a donné le nom d'*hématoïdine*. Ce corps a été étudié avec soin par M. Ch. Robin, qui l'a considéré comme étant de l'hématosine dont le fer aurait été remplacé par de l'eau et auquel il a assigné la formule $C^{14}H^{8}AzO^{2},HO$.

L'*hématoïdine* se présente sous la forme de prismes obliques à base rhombe, durs, cassants, d'un rouge orange vif, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, la glycérine, les essences, et très-solubles dans l'ammoniaque. La potasse et la soude gonflent ces cristaux avant de les dissoudre; ils sont aussi solubles plus ou moins rapidement dans les acides azotique et chlorhydrique, et non point dans les acides acétique et sulfurique.

HÉMATOCRISTALLINE ET GLOBULINE.

1170. Préparation et propriétés de l'hématocristalline. — D'après M. Funke, à qui on doit la découverte de l'*hématocristalline*, on prépare cette substance en exprimant le caillot d'un sang nouvellement coagulé, et en lavant le résidu sur un linge avec de l'eau pure; ensuite on fait passer, pendant une demi-heure, dans le liquide rouge un courant d'oxygène suivi par un courant d'acide carbonique. L'hématocristalline ne tarde pas à se déposer. Comme on ne peut la purifier sans qu'elle s'altère, les analyses de cette substance, que l'on a faites jusqu'à présent, n'ont pas permis de lui assigner une formule.

M. Pasteur a trouvé que dans les circonstances où le sang, exposé au contact de l'*air pur* privé de toute sorte de germes

vivants, ne se putréfie pas du tout, les *cristaux du sang* se forment avec une remarquable facilité. « Dès les premiers jours de son « exposition, dit-il, soit à l'étuve, soit à la température ordi- « naire, le sérum se colore peu à peu en brun foncé. Au fur et « mesure que cet effet se produit, les globules du sang dispa- « raissent, le sérum et le caillot se remplissent de cristaux « aiguillés très-nets, teints en brun et en rouge. Au bout de « quelques semaines, il ne reste pas un seul globule sanguin « ni dans le sérum ni dans le caillot. Chaque goutte du sérum « renferme par milliers ces cristaux, et la plus petite parcelle « de caillot écrasé sous la lame du verre offre de la fibrine in- « colore très-élastique, associée à des amas de cristaux en nombre « incalculable, sans que l'on puisse nulle part découvrir la moin- « dre trace des globules du sang. »

L'hématocristalline de M. Funke est rougeâtre, cristalline, altérable au contact de l'air, soluble dans l'eau, l'ammoniaque et les acides, acétique, sulfurique et hydrochlorique étendus d'eau. Sa dissolution aqueuse se trouble à 63°,5, et lorsqu'on y verse de l'alcool, de l'azotate d'argent et du sous-acétate de plomb; elle donne lieu à un dépôt, quand on la met en contact avec les dissolutions de sulfate de cuivre, de protoazotate de mercure et de bichlorure de mercure.

L'hématocristalline se décompose entre 160 et 170°, en répandant une odeur de corne brûlée, et en laissant 1,2 pour cent de cendre composée presque entièrement d'oxyde de fer.

L'hématocristalline vue au microscope ne présente pas tou-

A B C

Fig. 243 *ter*. — Différentes formes de l'hématocristalline.

A hématocristalline de l'homme et de la plupart des carnivores.
B hématocristalline de la souris.
C hématocristalline de l'écureuil.

jours les mêmes formes, tandis que celle tirée du sang de l'homme et de la plupart des carnivores affecte la forme de

lames, tantôt rectangulaires, tantôt aciculaires et quelquefois disposées en losanges; celle des souris se présente sous l'aspect de pyramides et celle de l'écureuil sous celui de tables hexagonales et de prismes. La figure 243 *ter* donnera une idée de ces différences.

1170 *bis*. **Préparation et propriétés de la globuline.** — La substance albumineuse des globules du sang a été séparée, par M. Lecanu, à l'aide d'un procédé qui ne donne pas un produit cristallisé. Aussi l'auteur lui a-t-il donné le nom de *globuline*, et il lui a trouvé des propriétés qui ne sont pas exactement les mêmes que celles de l'*hématocristalline*, ce qui fortifie l'opinion que ni l'un ni l'autre de ces deux produits ne représente la substance albumineuse telle qu'elle se trouve dans les globules.

M. Lecanu prépare la globuline en faisant bouillir avec de l'alcool à 20° le coagulum, que l'on obtient lorsqu'on chauffe la dissolution aqueuse des globules sanguins, préalablement isolés par un procédé que nous décrirons plus tard. Par l'évaporation de la liqueur alcoolique, il obtient un résidu élastique et rougeâtre : c'est la globuline contenant des traces d'hématosine.

La globuline est soluble dans l'eau froide : sa solution est coagulée par la chaleur, et précipitée par les acides sulfurique et azotique, par le bichlorure de mercure et par le tannin; elle n'est pas précipitée par le sous-acétate de plomb. L'alcool concentré et l'éther lui font perdre la solubilité dans l'eau et l'alcool à 20°. L'alcool aiguisé d'acide sulfurique ne la dissout pas, mais il lui enlève l'hématosine qui la rend rougeâtre.

1171. **Caractères des globules sanguins.** — Chez l'homme, les globules du sang ont la forme de disques épais légèrement biconcaves, formés d'une enveloppe membraneuse incolore renfermant un liquide visqueux rouge qui paraît jaune par transparence. Telle aussi est la forme des globules de la plupart des mammifères. Toutefois ceux du chameau, du dromadaire, du lama, sont elliptiques et biconvexes. Les oiseaux ont des globules ovales, allongés, renflés dans le centre, amincis sur les bords; ceux des amphibies sont ovales et fort convexes.

Le diamètre des globules de l'homme est en moyenne de 0^mm,0075; chez la plupart des mammifères, il est un peu moindre que chez l'homme; dans les amphibies, il atteint jusqu'à 0^mm,0316.

La couleur des globules est violette ou vermeille, suivant qu'ils

appartiennent au sang des veines ou au sang des artères. Ils sont constitués, ainsi que nous l'avons déjà dit, d'une *enveloppe membraneuse* de nature protéique, d'une *matière albumineuse* d'où

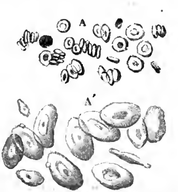


Fig. 244. - Globules sanguins vus au microscope.

A globules du sang humain grossis environ 400 fois en diamètre.
A′ globules elliptiques du sang des oiseaux, des batraciens et des poissons.

proviennent l'hématocristalline et la globuline, d'une *matière colorante* d'où provient l'hématosine, de *substances grasses* et de *principes salins*.

Les substances grasses se composent d'oléine, de margarine, de cholestérine, d'oléates, de margarates et de phosphoglycérates. Leur proportion s'élève dans les globules humides à 0,2 ou 0,3 pour cent; mais elle varie suivant que le globule est artériel ou veineux.

Les principes salins sont des chlorures, des phosphates, des sulfates, de potasse, soude, chaux, magnésie, et ils représentent à peu près les $\frac{8}{1000}$ du poids des globules.

Les globules étant très-endosmotiques, leur densité doit être très-variable.

L'eau et certains acides, tels que les acides phosphorique, oxalique, citrique, acétique, dissolvent promptement l'enveloppe extérieure des globules et mettent le contenu à nu. Les liqueurs alcalines font disparaître le globule entier, et, si la dissolution est convenablement chauffée, on peut en tirer de la *protéine*. Les globules se conservent intacts dans l'eau sucrée ou gommée et dans plusieurs dissolutions salines, telles que celle des azotates, des chlorures, des sulfates alcalins, etc., etc. On a profité de cette particularité pour isoler les globules au moyen de la filtra-

tion : l'expérience réussit très-bien lorsqu'on opère sur des globules vermeils, et qu'on se sert d'une dissolution de sulfate de soude. (Figuier.) M. Dumas a observé qu'il faut opérer avec du sang fraîchement extrait de l'animal ; et même, dans ce cas, si l'on veut laver les globules avec la solution saline (comme cela est nécessaire pour les isoler de tout ce qui leur est étranger), la liqueur qui filtre incolore ne tarde pas à prendre une teinte rouge, indice certain d'une altération profonde des globules contenus dans le filtre.

Tant que les globules sanguins ont le contact de l'air ou de l'eau aérée, la liqueur saline qui les tient en suspension filtre incolore; mais dès que ces mêmes globules ont pris l'aspect violacé, ils traversent le filtre et colorent la liqueur.

M. Dumas entretient la couleur vermeille des globules en plongeant dans le filtre un tube effilé à l'aide duquel il dirige un courant rapide d'air à travers la liqueur, en même temps qu'un filet continu de dissolution de sulfate de soude remplace la liqueur qui s'écoule.

Pour peu cependant que les globules aient le temps de se déposer sur les parois du filtre et d'y former une couche d'une épaisseur sensible, ceux qui touchent la surface du papier, ne recevant plus d'air, passent au violet, tandis que ceux qui constituent la couche extérieure conservent la couleur vermeille ; dès lors, la liqueur passe colorée.

Voilà les éléments constitutifs du sang. Ce liquide contient encore bien d'autres substances, mais en proportion si faible, que l'étude n'en serait pas à sa place ici. Nous les signalerons, en examinant le sang dans son ensemble.

1172. **Propriétés du sang considéré dans son ensemble.** — On trouve chez les animaux supérieurs deux espèces de sang : le *sang artériel*, qui est d'un rouge vermeil, va des poumons au cœur, et coule du ventricule gauche de ce dernier organe dans les artères ; le *sang veineux*, qui est d'un brun foncé, arrive de toutes les parties du corps dans le ventricule droit du cœur d'où il passe dans les poumons pour devenir vermeil.

Le sang, quelle qu'en soit la couleur, est un peu épais, sa saveur est salée et nauséabonde. Il a une odeur particulière, variable chez les divers animaux, et qui est généralement plus prononcée dans les individus du sexe masculin. Soustrait à la circulation, il se coagule, en laissant libre un liquide jaunâtre, tirant parfois un peu sur le vert.

Lorsque, par les grands froids, le sang vient à se congeler, il se coagule après le dégel absolument comme s'il n'avait pas été solidifié.

La coagulation ne paraît pas tenir à l'influence des causes extérieures : elle a lieu dans le vide aussi bien que dans l'air atmosphérique, et dans d'autres gaz, pourvu que la température soit supérieure à 0. Une faible quantité de potasse, $\frac{1}{1000}$ par exemple, empêche la coagulation. Plusieurs dissolutions salines, et entre autres celle de sulfate de soude, produisent le même effet.

Le sang veineux agité avec certains gaz change de couleur : avec l'oxygène et avec l'air atmosphérique, il prend la teinte rouge vermeil qui caractérise le sang artériel.

L'oxyde de carbone, l'hydrogène carboné, le deutoxyde d'azote, lui font prendre une couleur d'un brun violacé.

L'azote, l'acide carbonique, l'hydrogène, le protoxyde d'azote, lui communiquent une teinte rouge brun.

L'hydrogène arsénié et l'hydrogène sulfuré lui donnent une teinte violet-foncé, passant peu à peu au brun verdâtre.

Le gaz chlorhydrique le fait passer au brun marron, et le gaz sulfureux lui communique une teinte noire. Les deux gaz le coagulent.

Le gaz ammoniac le rend plus fluide et le fait passer au rouge-cerise.

Enfin, le chlore lui donne d'abord une teinte brun noir, en le coagulant, et puis il le décolore.

Le sang artériel, lorsqu'il est agité avec tous les gaz que nous venons d'énumérer, sauf l'air et l'oxygène, perd sa couleur caractéristique et prend des teintes brunes variées, dont celles qui s'approchent le plus de l'aspect du sang veineux sont produites par l'action de l'hydrogène, de l'azote, et de l'acide carbonique.

M. Brucke a constaté que le sang artériel, rendu veineux par l'un de ces trois derniers gaz, montre une propriété très-prononcée de dichroïsme, c'est-à-dire qu'en en regardant une couche assez épaisse, la couleur est rouge, tandis que la couleur d'une couche mince est verte.

Au contraire, le sang veineux, rendu artériel par l'action de l'oxygène, n'est pas du tout dichroïque. M. Wintschgan a constaté de son côté que le protoxyde d'azote, le bioxyde d'azote, le carbure d'hydrogène (C^4H^6), l'hydrogène bicarboné ($C \cdot H^4$) et

l'oxyde de carbone ont, comme l'oxygène, la propriété de priver le sang de sa faculté dichroïque.

Les dissolutions de sulfate, de phosphate et de lactate de soude n'empêchent pas l'action colorante de l'oxygène sur le sang veineux, tandis qu'il en est tout autrement des dissolutions des chlorures alcalins. Du sang veineux récent saturé de chlorures alcalins ne change pas de couleur, si on l'agite avec de l'oxygène.

Le sang tient en dissolution un mélange d'azote, d'oxygène et d'acide carbonique. Ce dernier gaz que nous expirons, n'est donc pas, ainsi qu'on le croyait, le résultat immédiat et exclusif de la combustion du carbone dans les poumons. Il est l'effet d'un phénomène dont la physique connaît les lois. Un liquide qui tient en dissolution un gaz quelconque en abandonne proportionnellement à la quantité et à la solubilité d'un nouveau gaz dont il est traversé. Il en est de même de l'azote qui est charrié par le sang dans le système vasculaire : il ne provient pas de l'air que l'on respire, mais des principes qui se sanguifient pour servir à l'assimilation et à l'entretien de la chaleur animale.

La plupart des acides coagulent le sang. L'acide sulfurique concentré fait dégager l'odeur qui caractérise l'espèce de l'animal auquel le sang appartient. On profite de cette propriété pour éclairer certaines questions de médecine légale. Cependant, ce phénomène ne se manifeste plus lorsque le sang est soustrait à la circulation depuis quinze à vingt jours.

La composition du sang varie suivant l'espèce, le sexe et l'âge de l'animal. Nous emprunterons à MM. Becquerel et Rodier quelques données relatives au sang veineux de l'homme et de la femme.

La densité du sang défibriné et du sérum est :

	SANG.	SÉRUM.
Chez la femme	1,057	1,027
Chez l'homme	1,060	1,028

La composition moyenne du sang tel qu'il sort de la veine est la suivante :

	CHEZ L'HOMME.	CHEZ LA FEMME.
Eau	780,40	791,80
Globules	140,00	127,00
Albumine	69,00	70,00
Fibrine	2,20	2,20
Matières extractives et salines [1]	6,80	7,40
Séroline (sorte de matière grasse)	0,02	0,02
Matière grasse phosphorée	0,49	0,46
Cholestérine	0,09	0,07
Savon	1,00	1,05
	1000,00	1000,00

D'après M. Dumas, le sang contient toujours de l'*urée;* d'après M. Bernard, du *sucre*, et, suivant MM. Natalis Guillot et Félix Leblanc, de *la caséine*.

La composition du sang présente aussi quelques différences dans les âges extrêmes de la vie. Il résulte des expériences de M. Denis, que chez l'enfant nouveau-né, la proportion d'eau augmente, et celle des globules diminue, depuis 2 semaines jusqu'à 5 mois ; le contraire a lieu depuis 5 mois jusqu'à 40 ans ; de 40 à 70 ans la proportion des globules diminue, et celle de l'eau augmente de nouveau. L'albumine semble constante à tout âge.

Quelques différences se rattachent aussi à la constitution, et au tempérament des individus. Le sang des personnes fortes, robustes et d'un tempérament sanguin est riche en globules ; celui des personnes à tempérament lymphatique en est relativement pauvre.

Si l'on compare le sang de différentes espèces d'animaux, on trouvera encore des variations sensibles. D'après les recherches de Nasse, la fibrine est plus abondante chez les animaux herbivores que chez l'homme, et elle est plus abondante chez l'homme

[1] Voici la liste des sels que l'on trouve dans le sang :

Chlorures... { de sodium. de potassium. d'ammonium.

Carbonates.. { de chaux. de soude. de magnésie. de fer.

Phosphates.. { de chaux. de soude. de magnésie.

Sulfate de potasse.
Lactate de soude.
Sels à acides gras fixes.
Sels à acides gras volatils.

que chez certains carnivores. Les globules sont plus abondants chez les oiseaux et les carnivores que chez les herbivores et chez l'homme. Les oiseaux sont moins riches en albumine que les autres animaux.

On a aussi observé que, par suite de la saignée, la quantité absolue de la fibrine reste constante, tandis que celle de l'albumine et des globules diminue en raison du sang soustrait ; ce qui revient à dire que la perte de la fibrine occasionnée par la saignée est bientôt réparée par la nature.

M. Poiseulle, sans expliquer le mode de cette réparation, a fait voir que sans elle la vie des animaux serait souvent compromise, car le sang ralentit sa course dans les vaisseaux capillaires, à mesure qu'il s'appauvrit en fibrine ; en effet, un sang défibriné ne coule pas dans un tube d'un calibre cent fois plus grand que celui des capillaires des mammifères.

Il a vu en outre que les globules, également répartis dans le sang normal, occupent la partie déclive dans le sang défibriné, et que par cela même le liquide, n'étant plus homogène, n'a plus la même densité sur tous ses points. Cette distribution inégale des globules est, pour le sang, la cause d'une diminution et même d'une suspension de mouvement.

Si par la saignée on diminuait la quantité de fibrine dans le sang, on entraverait le mouvement de ce liquide, et alors il y aurait perturbation générale dans l'économie. Dans le cas de grandes hémorragies, si la nature ne réparait pas tout de suite la perte de la fibrine, la course du sang pourrait se ralentir de manière à occasionner la mort.

SANG MORBIDE

1173. **Modifications qu'éprouve le sang sous des influences pathologiques.** — On a aujourd'hui, grâce aux travaux de MM. Andral, Gavarret, Delafond, Becquerel, Rodier, etc., etc., des notions assez précises sur les changements que le sang éprouve dans les maladies.

Ces observateurs sont arrivés par des voies différentes à montrer que, dans quelques maladies, la fibrine augmente, tandis que, dans d'autres, elle reste stationnaire ou diminue, ainsi qu'on peut le voir par ce tableau.

MALADIES OU LA FIBRINE AUGMENTE.	MALADIES OU LA FIBRINE DIMINUE OU RESTE CONSTANTE.
Rhumatisme articulaire aigu.	Prodromes des fièvres continues.
Rhumatisme articulaire subaigu et chronique.	Fièvres continues simples.
Pneumonie.	Fièvre typhoïde.
Bronchite capillaire aiguë.	Variole.
Bronchite capillaire chronique avec emphysème pulmonaire.	Varioloïde.
Pleurésie.	Rougeole.
Péritonite aiguë.	Scarlatine.
Amygdalite.	Fièvre intermittente.
Érysipèle.	Congestion cérébrale.
Tubercules pulmonaires avec complications phlegmasiques.	Hémorragie cérébrale.
Phlegmasies diverses.	

On voit par ce tableau que l'augmentation de la fibrine paraît tenir au développement des phlegmasies.

On a remarqué que l'albumine diminue toujours proportionnellement à l'augmentation de la fibrine, et que les globules diminuent dans tous les cas de maladie.

MM. Becquerel et Rodier admettent que dans la plupart des maladies chroniques, ou bien spontanément à la suite de modifications hygiéniques de diverse nature, les trois principaux éléments du sang peuvent augmenter ou diminuer isolément deux à deux, ou tous trois simultanément.

Ainsi, dans les maladies chroniques du cœur, les trois principes, globules, fibrine et albumine diminuent. Dans la maladie de Bright, la cachexie paludéenne, la diathèse cancéreuse, l'albumine et les globules diminuent tandis que la quantité absolue de fibrine reste constante. La fibrine diminue toujours dans le scorbut chronique, et dans l'état scorbutique symptomatique d'un certain nombre de maladies chroniques. Dans la chlorose, les altérations du sang peuvent manquer complétement. Quand elles ont lieu, elles consistent dans la diminution des globules, la conservation ou l'augmentation de la fibrine.

ANALYSE DU SANG

Dans les cas de maladie, il est si important, pour le diagnostic, de connaître les variations qu'éprouve le sang sous le rapport de sa composition, que nous croyons nécessaire de faire connaître le procédé le plus usité pour en faire l'analyse.

1174. **Dosage de la fibrine.** — Pour doser la *fibrine*, on bat

avec un petit balai une quantité connue de sang : la fibrine qui se sépare est jetée sur une toile serrée où on la lave jusqu'à ce qu'elle soit parfaitement blanche. On la dessèche à 100°, en ayant soin de continuer la dessiccation tant qu'il y a diminution de poids [1].

1175. **Dosage des globules.** — Le même sang qui a été battu peut servir au dosage des *globules*. A cet effet, on y ajoute 3 à 4 fois son volume d'une solution saturée de sulfate de soude, puis on jette le mélange sur un filtre préalablement mouillé avec la même dissolution saline. Si l'on fait traverser le liquide contenu dans le filtre par un courant rapide d'air, les globules n'adhéreront ni au papier, ni entre eux et la solution passera presque incolore. Les globules qui restent sur le filtre sont lavés plusieurs fois avec de la solution de sulfate de soude, puis ils sont desséchés dans le vide. Une fois secs, on les épure des matières grasses au moyen de l'éther, des matières animales par l'action de l'alcool, et enfin du sulfate de soude par l'eau qui ne peut plus les dissoudre [2].

1176. **Dosage des parties liquides et solides du sérum.** — Voici comment on dose les *parties liquides et solides du sérum*. On laisse coaguler une certaine quantité de sang, on sépare le caillot du sérum, et l'on pèse l'un et l'autre séparément. En évaporant le sérum au bain-marie, et en desséchant le résidu à 100°, on reconnaît les proportions des matières solides et de l'eau, mais on n'a pas ainsi la totalité du sérum, puisqu'une portion est restée dans le caillot. Pour apprécier cette portion, on dessèche le caillot à 100°; la perte de poids qu'il subit représente l'eau du sérum qui se trouvait dans le caillot : de la connaissance de cette eau on déduit celle du sérum lui-même.

1177. **Dosage simultané de la fibrine et des globules.** — On dose tout à la fois la *fibrine* et les *globules*, en lavant successivement avec de l'éther et de l'alcool le caillot sec obtenu dans l'expérience précédente : on a ainsi la fibrine et les globules

[1] Les médecins qui ont une grande pratique apprécient approximativement la quantité de fibrine à la simple inspection du caillot.

[2] MM. Albert Dujardin et Didiot ont observé que dans les affections typhoïdes graves, dans l'érysipèle spontané, et dans quelques maladies où l'hématose doit être incomplète, comme la phthisie, quelques affections organiques du cœur, la pneumonie disséminée de forme typhoïde, les globules du sang conservent leur état artériel sous la double influence du sulfate de soude et de l'oxygène.

Dans l'analyse du sang, il faudra donc ne pas oublier la nature de la maladie dont est affecté le sujet auquel appartient le sang.

réunis, d'où l'on retranche le poids connu de matière solide du sérum interposé.

1178. **Dosage de l'albumine.** — On *apprécie l'albumine* de deux manières différentes, suivant qu'on veut en connaître la quantité totale contenue dans le sang, ou seulement la portion qui est contenue dans le sérum. Dans ce dernier cas, on verse deux à trois volumes d'alcool sur un volume de sérum, et on réunit le coagulum sur un filtre : on le lave, on le dessèche et on le pèse. Quand on veut doser toute l'albumine du sang, on abandonne un poids donné de ce dernier à la coagulation spontanée : on opère sur le sérum comme nous venons de le dire, puis on tient compte de la perte que le caillot a éprouvée par l'évaporation. Au coagulum fourni directement par le sérum, il faut ajouter celui qui se rapporte à la portion du sérum qui est restée interposée dans le caillot.

1179. **Dosage collectif de tous les sels minéraux.** — On détermine collectivement *tous les sels minéraux*, en incinérant séparément le sérum et le caillot desséchés, et en pesant les deux cendres. Leur analyse spéciale indiquera la quantité de fer et la portion relative de chaque sel.

Il est rare que l'on ait besoin de faire une analyse complète du sang ; c'est pourquoi nous avons donné le procédé pour le dosage de chaque principe. Plusieurs de ces procédés ne sont pas irréprochables ; mais dans une suite de recherches, si l'on opère toujours de la même manière, les résultats ne manqueront pas d'être parfaitement comparables.

1180. **Applications techniques du sang.** — Le sang est l'objet de quelques applications techniques. Lorsqu'il est sec, il constitue un engrais puissant, facilement transportable. Comme il renferme environ 16 p. 100 d'azote, il figure parmi les engrais azotés les plus énergiques ; cependant son action se distingue plutôt par sa durée que par son énergie du moment. Aussi est-il employé avec succès pour la culture de la canne à sucre, plante dont la végétation s'accomplit dans une période de temps assez longue.

En raison de la grande proportion d'albumine qu'il contient, le sang frais ou desséché à une basse température sert aux raffineurs et aux fabricants de sucre indigène pour clarifier leurs sirops et leurs jus. On emploie aussi le sang desséché pour clarifier le vin : trente grammes suffisent pour une pièce.

Le sang considéré comme substance alimentaire n'est pas sans

importance. En Suède, on prépare pour les pauvres un pain très-nutritif avec le sang des animaux de boucherie, et la pâte ordinaire de la farine du blé. En Italie, les pauvres font une grande consommation de sang sous forme de friture.

Le sang corrompu acquiert quelquefois des propriétés toxiques. On sait que plusieurs matières animales en putréfaction, appliquées sur des plaies vives, causent des vomissements, la prostration et même la mort. On sait aussi que les cadavres passent souvent à un état de décomposition qui peut se communiquer au sang des êtres vivants. Il paraît même que chez l'homme, il peut se faire en quelques heures des viciations spontanées du sang transmissibles par l'inoculation.

Le docteur Quesnel, de Rouen, saigna un homme qui avait été pris la veille d'une angine aiguë avec accompagnement de symptômes inflammatoires généraux et locaux très-prononcés. Après 48 heures le malade succomba. En nettoyant la lancette, le docteur se fit une légère incision au doigt médius de la main droite. Rien ne pouvait donner l'éveil sur la gravité d'un pareil accident, car à l'inspection de la gorge du malade qui avait été saigné, on n'avait remarqué qu'une surface enflammée très-rouge, et nullement tachée par des points gangréneux et couenneux ; d'ailleurs, il n'en existait pas non plus après la mort, ainsi qu'on s'en était assuré sur la pièce anatomique. Cependant, la blessure accidentelle faite par la lancette ne guérissait pas, et 7 jours plus tard, le docteur Quesnel succombait avec tous les symptômes généraux et locaux d'un *empoisonnement par venin animal* comparable à celui de la vipère.

D'après des observations de M. Chassaignac et de M. Maisonneuve, il paraît que, lors des lésions traumatiques considérables, et chez lesquelles il se développe des gaz en grande quantité, il survient une mort prompte qui est l'effet d'un état d'empoisonnement putride, comparable à celui que peut déterminer la pénétration directe d'une matière septique dans le sang. Dans quelques cas l'autopsie a permis de constater les caractères de l'empoisonnement putride à son plus haut degré.

Voilà donc un cas de décomposition spontanée du sang, tout à fait en dehors de l'inoculation d'un venin.

Les propriétés délétères qui se développent parfois dans certaines préparations de charcuterie sont dues probablement à la présence du sang dans ces préparations. Que de fois n'a-t-on pas signalé des empoisonnements occasionnés par des boudins dont

un des principaux ingrédients est le sang! Cet inconvénient se manifeste d'ordinaire lorsque les boudins ont été peu salés, ou mal fumés. Dans ce cas, il s'y développe, en partant du centre, une sorte de fermentation qui ne se trahit par aucun dégagement de gaz, la coloration du mélange devient moins foncée à l'intérieur et les parties en décomposition se ramollissent.

La mort qui suit ce genre d'empoisonnement est déterminée par un amaigrissement soudain : le malade se dessèche, se momifie pour ainsi dire ; sa salive est visqueuse et infecte : enfin, le cadavre présente la roideur de la congélation et ne tombe pas en putréfaction.

Quoiqu'on ait vainement cherché l'agent toxique des substances alimentaires dont nous parlons, il n'en est pas moins vrai que l'eau bouillante et l'alcool assainissent ces substances sans qu'on trouve dans les deux liquides aucun principe malfaisant : circonstance qui fait croire que le poison n'est autre chose qu'un ferment qui se serait développé par suite de la putréfaction. Dans ce cas, on conçoit l'action de l'eau chaude et de l'alcool sur les boudins non corrompus : la première dénature le ferment par sa température élevée, le second par sa faculté antiseptique.

Après avoir examiné le sang isolé, et en dehors de l'économie vitale, nous devons l'étudier au point de vue de ses fonctions.

RÉSUMÉ.

1165. L'œuf de la poule est formé moyennement de 60 parties de *blanc* et de 40 parties de *jaune*. Le blanc est composé d'albumine, d'eau et d'un peu de matière sucrée. Le jaune renferme de l'eau, de la *vitelline*, des corps gras, de l'acide lactique, des phosphates, des chlorures et du fer.

1166. L'*albumine* est très-soluble dans l'eau, mais il n'en est plus ainsi quand elle a éprouvé une température comprise entre 60° et 70°. Une dissolution aqueuse très-étendue d'albumine d'un œuf de plusieurs jours n'est pas coagulable par la chaleur. Tous les acides, l'acétique et le phosphorique exceptés, précipitent l'albumine. L'acide chlorhydrique chaud la dissout en produisant une liqueur bleue.

L'albumine des œufs de tous les oiseaux ne présente pas les mêmes caractères que celle des œufs des gallinacés.

Les alcalis caustiques transforment l'albumine en *protéine*. Les alcalis terreux et certains sels métalliques, entre autres le bichlorure de mercure, se combinent directement avec l'albumine en donnant naissance à des composés insolubles.

1167. Le *jaune d'œuf* de la poule est essentiellement formé de substances grasses et de *vitelline*. Les jaunes d'œufs des poissons cartilagineux renferment de l'*ichthine*. Celui de quelques poissons osseux contient

de l'*ichthidine* et de l'*ichthuline;* dans le jaune de quelques chéloniens, on trouve de l'*émydine*. Tous ces principes diffèrent entre eux moins à cause de leur composition, que par l'ensemble de leurs caractères

1168 à **1171**. Le sang est composé d'eau, d'albumine, de fibrine, de globules, de matières extractives, grasses et salines. Les *globules* sont formés d'une enveloppe membraneuse, d'une substance albumineuse, qui deviendra l'*hématocristalline* et la *globuline*, et d'une matière colorante ferrugineuse qui deviendra l'*hématosine* ($C^{44}H^{21}Az^{3}O^{6}Fe$). On obtient cette dernière substance en faisant bouillir dans de l'alcool mêlé à un peu d'acide sulfurique le sang défibriné et coagulé par un acide. L'hémato-cristalline se dépose du sang défibriné qui a subi l'action successive de l'oxygène et de l'acide carbonique.

Les globules de l'homme sont circulaires, légèrement biconcaves ; ceux de quelques mammifères sont elliptiques et biconvexes; ceux des oiseaux et des amphibies sont ovales et convexes. La couleur des globules veineux est violette, celle des globules artériels est vermeille.

1172 et **1173**. Le sang est rouge vermeil s'il sort des artères; il est brun s'il sort des veines. Son odeur change suivant l'animal auquel il appartient. La densité du sang de l'homme oscille entre 1,045 et 1,075. Il se coagule dès qu'il est soustrait à la circulation. La congélation ne lui fait pas perdre la propriété de se coaguler, ainsi que le font les alcalis et certaines dissolutions salines, telles que le sulfate de soude. La composition du sang varie suivant l'espèce, le sexe et l'âge de l'animal, et au gré des conditions morbides. Le sang veineux est rendu vermeil par certains gaz, et verdâtre ou brun par d'autres. La plupart des acides coagulent le sang.

1174 à **1179**. On dose la fibrine du sang par le battage ; on isole les globules, en filtrant le sang artériel étendu d'une dissolution de sulfate de soude, et on sépare l'albumine du sérum par l'alcool.

1180. Le sang liquide sert aux raffineurs, le sang sec est employé comme engrais; il sert aussi comme aliment. Le sang non encore soustrait à la circulation peut s'altérer au point de devenir un véritable venin.

LXXVII[e] LEÇON

PHÉNOMÈNES CHIMIQUES DE LA NUTRITION ET DE LA RESPIRATION

SOMMAIRE. — 1181. Ingestion des aliments. — 1182. Assimilation des aliments. — PHÉNOMÈNES CHIMIQUES DE LA NUTRITION. — 1183. Nature et fonctions de la *salive*. — 1184. Nature et fonctions du *suc gastrique*. — 1185. Nature et fonctions de la *bile*. (*a*) *Cholestérine*; (*b*) Principes solubles de la bile. *Acide cholique*; (*c*) *Acide choléique* ou *taurocholique*; (*d*) *Taurine*; (*e*) *Glycocolle*; (*f*) Influences qui font varier la production de la bile. Transformation naturelle de la bile; (*g*) Fonctions de la bile; (*h*) Réactif de la bile; (*i*) Usages techniques de la bile. — 1186. Nature et fonctions du *suc pancréatique*. — 1187. Sanguification des aliments. — 1188. PHÉNOMÈNES CHIMIQUES DE LA RESPIRATION. — RÉSUMÉ.

Toutes les parties de l'animal naissent du sang, et le sang les entretient avec le concours des aliments : l'*alimentation* est donc la première condition de la vie. Une autre condition non moins importante est l'absorption non interrompue de l'oxygène atmosphérique, c'est-à-dire la *respiration*. L'étude des phénomènes chimiques de ces deux fonctions dans l'homme complétera l'histoire du sang.

1181. **Ingestion des aliments.** — On connaît quatre classes d'aliments :

1[re] Les aliments *protéiques* (albumine, fibrine, caséine, etc.);

2[e] Les aliments *amylo-sucrés* (fécules, gommes, sucres);

3[e] Les aliments *gras* (huiles, graisses, beurres, etc.);

4[e] Les aliments *minéraux* (phosphates terreux, chlorures alcalins, etc.).

Aucune de ces quatre classes ne pourrait suffire exclusivement à l'homme; aussi sa nourriture ordinaire est-elle formée de leur réunion en proportions diverses.

Lorsque les aliments sont introduits dans la cavité buccale, ils y sont broyés par les dents, mêlés avec la salive, et portés, par l'effet de la déglutition, dans le pharynx, ou arrière-bouche; du pharynx, ils passent dans l'œsophage, puis dans l'estomac. Dans ce viscère, le mélange alimentaire, auquel on donne le nom de *chyme*, subit un triage; les principes *protéiques* se désagrégent, se gonflent et une certaine quantité se dissout, tandis que les matières sucrées sont absorbées en grande partie par les veines

de l'estomac [1]; les autres aliments, après un séjour plus ou moins long, passent dans le *duodenum*: ceux qui sont de nature amylacée s'y saccharifient, ceux de nature grasse s'y émulsionnent et produisent le *chyle*. Après avoir subi ces modifications, ils continuent leur trajet et s'engagent dans les intestins grêles [2], où ils trouvent deux systèmes de vaisseaux absorbants, celui de la *veine porte* et celui des vaisseaux *chylifères* : le premier absorbe les matières saccharifiées et les matières protéiques devenues solubles; le second, les matières grasses; celles-ci, mêlées à la *lymphe* [3] de l'appareil absorbant, se dirigent vers la veine sous-clavière gauche, tandis que les autres se rendent au foie; mais les unes et les autres doivent ensuite se réunir dans l'oreillette droite du cœur. Les aliments minéraux sont absorbés avec les différents aliments dont ils font partie. Ce qui échappe à l'absorption stomacale et intestinale passe dans le *gros intestin* pour être expulsé sous forme de matière excrémentitielle (*fig.* 244 *bis*, 245 et 246).

[1] Plusieurs physiologistes admettent que les matières sucrées, dès qu'elles se trouvent en contact avec les membranes de l'estomac, passent à l'état d'*acide lactique*, et qu'elles sont absorbées sous cette forme.

[2] Les parties amylacées, qui, par leur grande abondance, ou pour toute autre cause, ne se sont pas saccharifiées dans le duodenum, subissent cette transformation dans les intestins grêles, sous l'influence du *suc intestinal*.

[3] La *lymphe* est un liquide clair légèrement visqueux, alcalin, qui est rapporté de tous les organes du corps par les *vaisseaux lymphatiques*. Elle a une composition analogue à celle du sang, moins les corpuscules colorés : en effet, elle se coagule, lorsqu'elle reste exposée à l'air, forme un caillot, et se sépare du sérum.

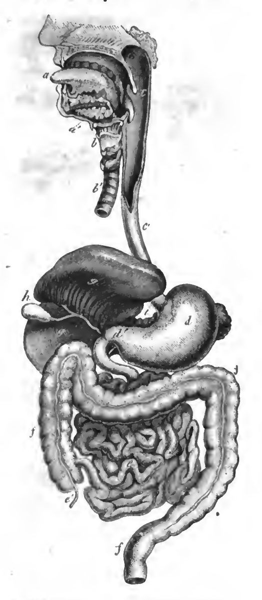


Fig. 244 *bis*. — Appareil de la digestion.

a langue.	*c'* œsophage.	*f f f* gros intestin.
a' glandes salivaires.	*d* estomac.	*g g* foie.
b larynx.	*d'* duodenum.	*h* vésicule biliaire.
b' trachée-artère.	*e* intestins grêles.	*i i* pancréas.
c pharynx.	*e'* cœcum.	

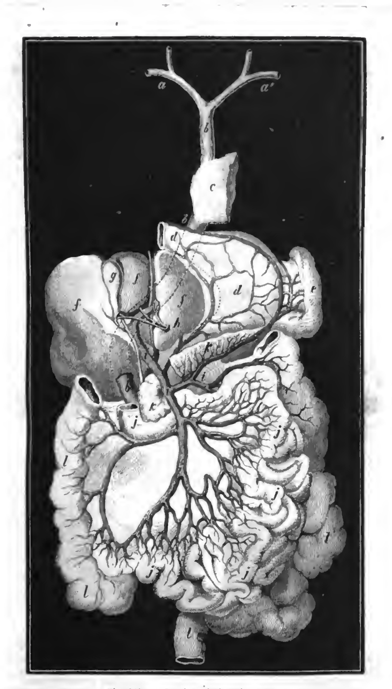


Fig. 245. — Système de la veine porte.

a veine sous-clavière droite.
a' veine sous-claviere gauche.
b b b veine cave.
c ventricule droit du cœur.
d d estomac renversé.
e rate.
f f f foie.
g vésicule biliaire.
h artère hépatique.
i i i veine porte et ses diramations.
k k Pancréas coupé.
j j j j portion du duodenum et circonvolutions de l'intestin grêle.
l l l l gros intestin coupé.

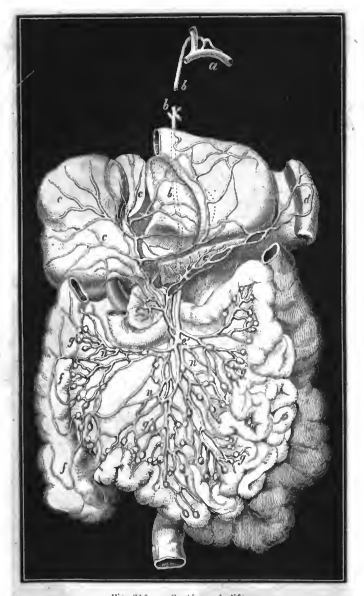


Fig. 246. — Système chylifère.

a sous-clavière gauche.
b b b canal thoracique.
c c c c vaisseaux lymphatiques de la face inférieure du foie.
d vaisseaux lymphatiques de la rate.
e, e vaisseaux lymphatiques du pancréas.
e' vaisseau lacté commun qui s'ouvre dans le canal thoracique.
f, f vaisseaux lymphatiques du gros intestin.
g, g ganglions mésentériques.
n, n, n, n vaisseaux lymphatiques de l'intestin grêle, vaisseaux lactés ou chilifères.
g', g' ganglions mésocôliques.

Telle est la voie que les aliments suivent pour être digérés et pour se préparer à l'*assimilation*. Voyons maintenant de quelle manière s'accomplit cette dernière phase :

1182. Assimilation des aliments. — Prenons le sang au moment où il sort du ventricule gauche du cœur pour se lancer dans l'*aorte* et se répandre dans toutes les parties du corps ; à mesure qu'il s'éloigne de son point de départ, il traverse une multitude d'organes, s'insinue dans leurs tissus, pénètre dans les vaisseaux capillaires, où il éprouve des modifications chimiques différentes : ici il donne naissance à des produits de *sécrétion*, tels que salive, suc gastrique, suc pancréatique, etc. ; là, à des produits d'*excrétion*, tels que sueur, urine, etc., etc. ; partout il concourt à compléter les organes ou à réparer les pertes et à produire la chaleur nécessaire à l'entretien de la vie ; il en résulte qu'il perd de l'oxygène, qu'il se charge d'acide carbonique et qu'à la suite de toutes ces modifications, il se sépare en deux liquides différents, le *sang veineux* et la *lymphe*. Ces deux liquides, qui représentent le sang artériel épuisé, se rendent au ventricule droit du cœur, où ils se mêlent avec les liquides provenant de la digestion. Ce mélange passe dans les poumons pour y changer son acide carbonique contre de l'oxygène, repasser à l'état de sang artériel et recommencer sa course après être rentré dans le cœur par les veines pulmonaires.

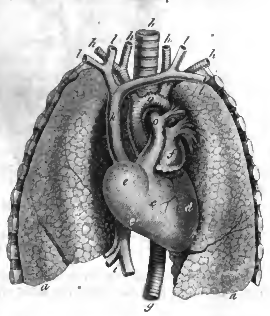


Fig 247. — Appareil de la circulation sanguine chez l'homme.

a, a poumons. — *b* trachée-artère. — *c* cœur. — *d* ventricule gauche. — *e'* ventricule droit. — *f* oreillette gauche recevant les veines pulmonaires. — *e* oreillette droite. — *g g* aorte. — *h h h h* artères carotides et sous-clavières. — *k* veine cave supérieure. *i* veine cave inférieure. — *l l l l* veines jugulaires et sous-clavières. — *o* artère pulmonaire.

La figure 247, qui représente les parties principales de l'appa-

reil de la circulation du sang, et la figure 248, qui représente une coupe verticale du cœur, aideront à suivre la marche circulatoire du sang.

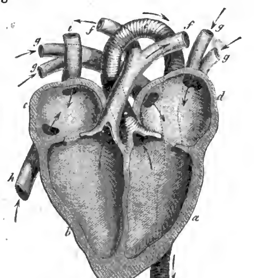


Fig. 248. — Coupe verticale du cœur.

a ventricule gauche ou aortique. — *b* ventricule droit ou pulmonaire. — *c* oreillette droite. — *d* oreillette gauche. — *ee* aorte. — *ff* artère pulmonaire. — *g, g, g, g* veines pulmonaires. — *h* veine cave inférieure. — *i* veine cave supérieure.

Examinons maintenant en détail les phénomènes chimiques qui s'accomplissent dans tous ces actes physiologiques.

PHÉNOMÈNES CHIMIQUES DE LA NUTRITION.

Pour bien comprendre les phénomènes chimiques de la nutrition, il nous importe de connaître la nature et les propriétés des principaux liquides qui contribuent à la sanguification des aliments : ces liquides sont la *salive*, le *suc gastrique*, le *suc pancréatique* et la *bile*.

1183. **Nature et fonctions de la salive.** — La *salive* est un liquide filant, spumeux et opalin, provenant des glandes salivaires : c'est un mélange de la sécrétion muqueuse buccale et de diverses salives sécrétées par les différentes glandes qui constituent l'appareil salivaire ; considéré chez l'homme et les mammifères, cet appareil est formé par trois glandes principales : la *parotide*, la *sous-maxillaire* et la *sublinguale*, auxquelles il faut ajouter un

grand nombre de glandules bucco-labiales, et la glande *zygomatique* (*glande de Nuck*), qui est spéciale aux carnivores et à quelques ruminants; chaque glande élabore une salive particulière qui, réunie à toutes les autres, forme la salive normale; celle-ci, livrée au repos, se sépare en deux parties, une supérieure claire et liquide, l'autre inférieure troublée par des parcelles de *mucus* et d'*épithélium*. La partie liquide tient en dissolution presque toujours (du moins pour l'homme) du nitrite d'ammoniaque et, sans exception, des sels alcalins, tels que sulfocyanures, chlorures, phosphates, et renferme de la *ptyaline*. La somme des substances dissoutes s'élève environ à un centième pour la salive de l'homme, et à un peu plus pour celle des animaux. La salive a une densité qui varie entre 1,004 à 1,006; par l'ébullition, elle se couvre d'écume et se trouble. Voici une des analyses les plus récentes de la salive humaine faite par M. Jacubowitsch :

Eau	995,16
Épithelium	1,62
Ptyaline	1,3
Phosphate de soude	0,94
Chlorures alcalins	0,84
Sulfocyanure de potassium	0,06
Chaux combinée à une matière organique	0,03
Magnésie combinée à une matière organique	0,01
	1000,00

D'après les observations de M. Andral, la salive a toujours une réaction alcaline, même dans les maladies; et lorsqu'elle a semblé acide à quelques observateurs, on doit l'attribuer à la confusion qu'on a faite entre la salive proprement dite et le liquide toujours acide que sécrètent les membranes muqueuses de la bouche.

La salive est rendue rouge par les persels de fer, elle est troublée par les acides, la teinture de noix de galle, et non par les alcalis. Les dissolutions de deutochlorure de mercure et d'acétate de plomb y déterminent un précipité. L'alcool versé sur de la salive, qui aurait d'abord été filtrée, puis concentrée par évaporation, donne lieu à un dépôt formé par une substance azotée à laquelle on a, peut-être à tort, fait jouer un grand rôle dans la part d'influence que la salive exerce sur la digestion. Cette substance azotée porte le nom de *ptyaline* (dérivé du grec, *je crache*); elle semble appartenir au groupe des albuminoïdes. On la distingue de la fibrine parce qu'elle est soluble, de l'*albumine* et de la *caséine*, parce qu'elle n'est pas coagulable par la chaleur ni par les acides.

Comme la *ptyaline* transforme promptement l'amidon en dextrine, puis en glucose, on l'a considéré comme une sorte de *diastase salivaire*, et l'on a cru que sa présence dans la salive dévoilait le rôle que cette dernière joue dans la digestion. On a prétendu que la salive sert à saccharifier les matières amylacées et à les rendre par conséquent assimilables; mais le contact fort peu prolongé entre elle et les aliments dans la bouche, les acides [1] que le bol alimentaire rencontre, en arrivant dans l'estomac, réduisent son action saccharifiante à très-peu de chose ; d'ailleurs, presque toutes les matières albuminoïdes et tous les liquides animaux ont la faculté de transformer l'amidon en glucose.

L'opinion actuelle de la plupart des physiologistes est que la fonction principale de la salive consiste à faciliter la déglutition. M. Bernard a montré que chaque glande est affectée à un acte spécial, et que chaque fonction s'exerce sous des influences séparées et indépendantes.

Malgré le déversement et le mélange des différentes salives dans la bouche, leurs usages restent distincts : le rôle caractéristique de la *parotide* est de sécréter pour la *mastication;* celui de la *sous-maxillaire* est de sécréter pour la *gustation*, tandis que la *glande sublinguale* et les *glandes buccales* sécrètent pour la *déglutition*. Cependant, M. Jacubowitsch a vu que lorsqu'on injecte par une fistule de l'amidon cuit dans l'estomac d'un chien, cet amidon n'y subit aucune altération : il ne se dissout et ne se transforme que dans le duodenum, par l'action du suc pancréatique. Il en est tout autrement si, avec l'amidon cuit, on introduit dans l'estomac une certaine quantité de salive : dans ce cas, la saccharification de la matière amylacée est très-prompte. Ce même observateur a trouvé que la *salive parotidienne*, la salive des glandes *sous-maxillaires* et le *mucus buccal*, employés isolément, ne possèdent pas la propriété de saccharifier l'amidon : le mélange de *salive parotidienne* et de *salive sous-maxillaire* n'agit pas d'une manière plus efficace; mais lorsqu'on mélange l'une ou l'autre sécrétion glandulaire avec le mucus buccal, on obtient un liquide qui transforme rapidement l'amidon en sucre.

Il est possible que le rôle de la salive soit complexe et que son influence sur l'acte général de la digestion n'ait pas un caractère unique et exclusif.

[1] Les acides paralysent l'action de la diastase.

C'est à la salive que l'on doit attribuer les concrétions qui se déposent sur les dents et qu'on désigne par le nom de *tartre des dents ;* elles sont fréquentes chez les personnes qui tiennent la bouche souvent ouverte et parlent beaucoup. Le tartre des dents est généralement composé de matière animale et de phosphates terreux.

1184. **Nature et fonctions du suc gastrique.** — Le *suc gastrique* est élaboré par des glandules contenues dans les membranes de l'estomac. Lorsque ce viscère est vide, il ne s'y forme pas plus de liquide qu'il n'en faut pour humecter sa face interne; mais quand on y introduit un corps quelconque, même dépourvu de toute propriété nutritive, la sécrétion devient plus active.

Lorsque le suc gastrique a été séparé du mucus qu'il tient en suspension, il a l'aspect d'un liquide incolore, limpide, constamment acide, d'une odeur faible, mais spéciale, et variable chez les divers animaux. Exposé à une température inférieure à 0°, il conserve sa limpidité, qu'il perd par l'ébullition. L'air n'exerce aucune action sur le suc gastrique filtré, de sorte que ce liquide, bien que de provenance animale, peut être conservé pendant un temps considérable.

100 parties du suc gastrique renferment 98 à 99 parties d'eau, le reste se compose de mucus, d'acides lactique et hydrochlorique libres, de plusieurs sels, et de quelques matières animales, parmi lesquelles on distingue la *pepsine*.

Les physiologistes attribuent principalement à la présence de cette dernière substance la faculté qu'a le suc gastrique de gonfler d'abord, puis de désagréger et de dissoudre la viande. En effet, un suc gastrique artificiel auquel manquerait la *pepsine* serait complétement inactif, tandis qu'une dissolution de ce corps, à laquelle on ajouterait un peu d'acide lactique, exercerait à elle seule une action très-marquée.

On isole la *pepsine*, en versant de l'alcool sur du suc gastrique préalablement concentré dans le vide de la machine pneumatique : elle est amorphe et possède les propriétés des ferments : en effet, il suffit de l'exposer à 100°, ou de la mettre en contact avec de l'alcool, pour la rendre inactive.

La *pepsine* est caractérisée par sa faculté de gonfler, à l'aide d'un peu d'acide lactique, tous les principes albuminoïdes, même quand ils ont été cuits. Puisque cette faculté remarquable n'est propre au suc gastrique qu'autant qu'il contient de la pepsine et

de l'acide lactique, on conçoit que l'on puisse former du suc gastrique artificiel.

On n'a, à cet effet, qu'à faire digérer pendant quelques heures, dans de l'eau à 35°, contenant un peu d'acide chlorhydrique, la muqueuse de l'estomac d'un porc; on ajoute ensuite à la liqueur une faible quantité d'acide lactique.

Le rôle que joue le suc gastrique dans la digestion, est donc chimique si l'on veut, mais il se borne à liquéfier les aliments albuminoïdes.

La propriété liquéfiante du suc gastrique est détruite par la chaleur, par la neutralisation de ses acides libres, et par quelques substances acides et salines, telles que les acides arsénieux et sulfureux, l'alun et divers sels métalliques.

D'après M. Lehmann 100 grammes de suc gastrique ne peuvent dissoudre que 3 à 5 grammes d'albumine coagulée, ce qui explique pourquoi une partie des aliments albuminoïdes quitte l'estomac avant d'être dissoute.

Le suc gastrique est sans action sur les aliments gras et amylacés.

M. Longet a trouvé que les substances albuminoïdes altérées par le suc gastrique jouissent de la propriété de masquer le glucose et de le dérober à l'action du réactif de Frommherz et même à la fermentation, lorsque la proportion relative du sucre est très-faible.

D'après M. Blondlot, le suc gastrique exercerait encore une action particulière sur les os, action qui consisterait à les déliter sans les dissoudre.

1185. Nature et fonctions de la bile. — Le foie est chargé de sécréter la *bile* et d'élaborer une *substance glycogène*, ayant toutes les propriétés de l'amidon; c'est cette même substance qui, engendrée par un acte entièrement vital, se transforme en glucose par un acte entièrement chimique et indépendant de la vie.

La bile est un liquide visqueux, filant, coloré en vert jaunâtre chez l'homme, en vert brun chez le bœuf. Son odeur est nauséabonde, sa saveur amère. Elle a une réaction tantôt alcaline, tantôt acide, quelquefois neutre; mêlée à de l'eau, elle mousse quand on l'agite; elle dissout facilement les matières grasses acides : c'est pourquoi on a toujours considéré la bile comme une espèce de savon. Exposée à l'air, elle devient fétide; la chaleur la coagule, les acides y forment un précipité abondant.

Si l'on examine la *bile* du bœuf avec le microscope, on y distingue trois principes :

1° Des plaques de matière colorante d'un jaune légèrement verdâtre, ordinairement irrégulières ;

2° Des corpuscules à forme géométrique : c'est de la *cholestérine* à l'état de suspension ;

3° Des globules en quantité variable, tantôt disposés en petites masses cohérentes, tantôt associés à des grumeaux de matière colorante ; ces globules proviennent du mucus de la vésicule biliaire et peuvent être précipités par l'alcool.

a. Cholestérine. Quel que soit le rôle que la bile joue dans la digestion, il est difficile de la rattacher aux substances signalées par le microscope. Sans parler de la matière colorante et du mucus, la *cholestérine* doit être un de ces produits destinés à être expulsés de l'économie et, par conséquent, dépourvus d'action immédiate sur l'économie elle-même. En effet, cette substance, cristallisable en lames brillantes et fusible à 137°, s'accumule quelquefois dans la vésicule du fiel ou dans les conduits de la bile, et forme le plus grand nombre des *calculs biliaires.* Elle n'est d'ailleurs soluble que dans l'alcool et l'éther, et ne se métamorphose que sous l'influence d'actions très-puissantes : aussi n'est-elle point attaquée par la potasse bouillante, et la chaux potassée ne la décompose qu'à 250°, en déterminant un dégagement d'hydrogène et la formation d'une matière grasse particulière. Les carbures d'hydrogène qu'elle engendre, sous l'influence de l'anhydride phosphorique, autorisent à lui attribuer la formule $C^{52}H^{44}O^{2} + 2aq$, formule confirmée par la composition et la nature des combinaisons cholestériques obtenues par M. Berthelot. Ce chimiste considère la cholestérine comme le type d'une série d'alcools monoatomiques représentée par la formule $C^{2n}H^{2n-8}O^{2}$. Si la cholestérine est vraiment un alcool, on s'explique pourquoi elle n'est pas saponifiable. Quoi qu'il en soit, on a de la peine à comprendre qu'avec de pareilles propriétés, la cholestérine prenne une part directe à la transformation des aliments.

Comme il peut être utile de s'assurer qu'on ne prend pas pour de la cholestérine une substance qui pourrait en avoir l'aspect, mais qui n'en serait pas, je vais indiquer deux réactions qui la caractérisent, et qui ont été observées par M. Schiff.

Quand on fait évaporer une très-petite quantité de cholestérine avec une goutte d'acide azotique concentré, il reste une tache jaune, qui, touchée avec une goutte d'ammoniaque, aussitôt

devient rouge. Cette réaction permettra toujours de ne pas la confondre avec l'acide urique qui, dans ce cas, donnerait une douleur violette.

On verse sur la cholestérine un peu d'acide chlorhydrique contenant un tiers environ d'une dissolution étendue de sesquichlorure de fer, et on évapore, à une température modérée, jusqu'à siccité. Rouge d'abord, la couleur devient peu à peu violette et se dénature enfin à une température plus forte. Cette réaction n'appartient ni à la matière colorante, ni aux acides de la bile, ni à la taurine, ni aux acides gras de l'organisme animal.

b. Principes solubles de la bile. Acide cholique. S'il est vrai que la nature ait donné à la bile un rôle physiologique, ce liquide ne peut l'accomplir que grâce aux substances qu'il tient en dissolution.

La bile, abstraction faite des matières accessoires accidentelles qui l'accompagnent, n'est qu'une dissolution de deux sels à base de soude : le plus abondant est le *cholate de soude,* le moins abondant est le *choléate* ou *taurocholate.*

En examinant les deux acides isolés, nous verrons pourquoi on a tant travaillé sur la bile, sans trop s'accorder sur sa composition; nous verrons aussi que les produits assez nombreux qu'on en a tirés, loin de préexister, ne sont que le résultat de métamorphoses.

L'*acide cholique* a pour formule $C^{52}H^{43}AzO^{12}$. Par l'action d'une dissolution de potasse bouillante et assez concentrée, il se dédouble en *acide cholalique* et en *glycocolle.*

$$\underbrace{C^{52}H^{43}AzO^{12}}_{\text{Acide cholique}} + 2HO = \begin{cases} C^4\,H^5\,O^4Az = \text{Glycocolle (sucre de gélatine.)} \\ C^{48}H^{40}O^{10} = \text{Acide cholalique.} \end{cases}$$

On a une série de réactions semblables, si, au lieu de soumettre l'acide cholique à l'action de la potasse, on le soumet à l'action des acides minéraux puissants. Si l'on fait bouillir une dissolution chlorhydrique d'acide cholique, on obtient de l'acide *cholonique,* qui ne diffère de l'acide d'où il provient que par les éléments de 2 molécules d'eau de moins;

$$\underbrace{C^{52}H^{43}AzO^{12}}_{\text{Acide cholique.}} = \begin{cases} C^{52}\,H^{41}AzO^{10} = \text{Acide cholonique.} \\ 2HO \end{cases}$$

Si l'ébullition se prolonge, l'acide cholique se dédouble en acide choloïdique et en glycocolle.

$$\underbrace{C^{52}H^{43}AzO^{12}}_{\text{Acide cholique.}} = \begin{cases} C^{48}H^{38}O^{8} = \text{Acide choloïdique.} \\ C^{4}\ H^{5}\ O^{4}\,Az = \text{Glycocolle.} \end{cases}$$

Et enfin, si l'ébullition dure encore plus longtemps, l'acide choloïdique se dédouble à son tour en *dyslisine* et en eau.

$$\underbrace{C^{48}H^{38}O^{8}}_{\text{Acide choloïdique.}} = \begin{cases} C^{48}H^{36}O^{6} = \text{Dyslisine.} \\ 2HO \end{cases}$$

Ainsi, l'acide *cholique*, qui préexiste dans la bile, peut engendrer 5 corps différents :

La glycocolle............	$= C^{4}\ H^{5}\ O^{4}Az$
L'acide cholonique........	$= C^{52}H^{41}O^{10}Az$
L'acide cholalique........	$= C^{48}H^{40}O^{10}$
L'acide choloïdique........	$= C^{48}H^{38}O^{8}$
La dyslisine...............	$= C^{48}H^{36}O^{6}$

Pour séparer l'acide cholique, on verse dans la bile récente de l'acétate de plomb, qui donne lieu à un dépôt abondant. Ce dépôt est soumis à l'ébullition dans de l'alcool à $\frac{85}{100}$; le liquide alcoolique, filtré encore bouillant, sera traversé par un courant d'hydrogène sulfuré : il se formera du sulfure de plomb qu'on jette sur un filtre et qu'on lave jusqu'à ce que le liquide commence à se troubler. Par le repos, le liquide se remplit de cristaux d'acide cholique qu'on jette sur un filtre, et qu'on lave à l'eau froide. Pour avoir l'acide pur, on le dissout dans l'eau bouillante, on le filtre, et on le laisse cristalliser de nouveau par le refroidissement. L'acide cholique cristallise en aiguilles fines, blanches, solubles dans 100 parties d'eau bouillante et dans 300 parties d'eau froide. Elles se dissolvent facilement dans l'alcool, mais elles ne peuvent pas y cristalliser.

c. *Acide choléique ou taurocholique.* L'acide choléique constitue presque exclusivement la bile de la plupart des poissons, tandis qu'on en trouve en très-faible proportion dans la bile du bœuf; dans tous les cas, il est toujours combiné avec de la soude.

Sa composition est exprimée par la formule $C^{52}H^{45}AzS^{2}O^{14}$.

Sous l'action des dissolutions alcalines bouillantes, cet acide se dédouble comme l'acide cholique, à cela près que le corps complémentaire neutre est de la *taurine* $= C^{4}H^{7}AzS^{2}O^{6}$.

Le mode de dédoublement de l'acide choléique est donc le même que celui de l'acide cholique en ce sens que la composition collective des deux produits est la même que celle de l'acide générateur, plus les éléments de 2 molécules d'eau. En effet :

$$\underbrace{C^{52}H^{45}AzS^2O^{14}}_{\text{Acide choléique.}} + 2HO = \begin{cases} C^{48}H^{40}O^{10} = \text{Acide cholalique.} \\ C^4H^7AzS^2O^6 = \text{Taurine.} \end{cases}$$

On isole l'acide choléique en introduisant de l'acétate neutre de plomb dans de la bile tant qu'il se forme un précipité ; on filtre, puis à la liqueur filtrée on ajoute du sous-acétate de plomb, jusqu'à ce que le dépôt blanc qui se formera présente une consistance emplastique. Ce dépôt sera lavé et suspendu dans l'eau que traversera un courant d'hydrogène sulfuré. Il se formera du sulfure de plomb, tandis que l'acide choléique restera dissous dans l'eau. On filtre, on évapore la liqueur filtrée, et l'on obtiendra ainsi une poudre blanche amorphe qui est l'acide choléique ou taurocholique.

Ainsi donc, les deux acides préexistants dans la bile du bœuf peuvent engendrer trois acides et trois corps neutres, ce qui explique peut-être les grandes difficultés que l'on a rencontrées dans l'étude de la bile, et qui n'ont été aplanies que dans ces derniers temps par M. Strecker.

Dans la bile d'autres animaux on trouve des acides qui diffèrent de ceux de la bile de bœuf, mais qui ne sont pas moins dédoublables : tels sont l'acide *hyocòlique* ($= C^{54}H^{44}AzO^{11}$) de la bile du porc, et l'acide *chénocolique* de la bile d'oie.

d. Taurine. La taurine est un corps neutre, fixe, cristallisable en beaux prismes hexaédriques réguliers, terminés par des pyramides à quatre ou six faces. Ces cristaux n'ont aucune réaction, possèdent une saveur piquante, croquent sous la dent et résistent à une température de 220 à 230 degrés.

La taurine est soluble dans l'eau plus à chaud qu'à froid, et elle est insoluble dans l'alcool absolu. Elle résiste à l'action de l'eau régale, des acides sulfurique et azotique, même à la température de l'ébullition. Évaporée avec une dissolution de potasse jusqu'à consistance d'extrait, elle se convertit en acide acétique, en acide sulfureux et en ammoniaque. Ce mode de décomposition, et l'hypothèse que l'acide acétique pouvait provenir de l'oxydation de l'aldéhyde, a fait supposer à M. Redtenbacher que

la taurine pourrait être préparée par synthèse, en faisant agir l'acide sulfureux sur l'aldéhyde ammoniacale, car,

$$\underbrace{C^4H^7AzS^2O^6}_{\text{Taurine.}} = \begin{cases} C^4H^4O^2 & = \text{Aldéhyde.} \\ H^3 \ Az & = \text{Ammoniaque.} \\ O^4 \ S^2 & = \text{Acide sulfureux.} \end{cases}$$

L'expérience a été tentée, mais au lieu de taurine on a obtenu un corps cristallisé isomère.

Plus heureux a été M. Strecker, qui, ayant remarqué que la taurine ne différait de l'*iséthionate d'ammoniaque* (895) que par 2 équivalents d'eau de moins, a exposé ce sel, pendant quelque temps, à une température de 220° et a obtenu un résidu jaunâtre qui, purifié par l'alcool et l'eau, a donné de magnifiques cristaux de taurine. Le succès de l'expérience avait été prévu par suite de l'équation suivante :

$$\underbrace{AzH^4O,C^4H^5S^2O^7}_{\text{Iséthionate d'ammoniaque.}} = \underbrace{C^4H^7AzS^2O^6}_{\text{Taurine.}} + 2HO.$$

Voilà donc un procédé pour préparer artificiellement la taurine.

Généralement on extrait la taurine de la bile de bœuf en faisant bouillir ce liquide avec un excès d'acide chlorhydrique. On filtre, on ajoute à la liqueur cinq à six fois son poids d'alcool bouillant et on laisse refroidir : la taurine se prend par le refroidissement en cristaux radiés. Pour l'avoir pure, on la redissout dans l'eau bouillante d'où elle se dépose, par le refroidissement, en cristaux volumineux.

La taurine n'est pas toujours le résultat de l'action qu'exercent certains réactifs sur l'acide sulfuré de la bile, car on en trouve dans l'économie vivante, ce qui prouve ou qu'elle peut avoir une autre origine que celle de l'acide choléique, ou que cet acide peut se dédoubler sous des influences différentes de celles dont nous disposons dans nos laboratoires. Au surplus, depuis que MM. Valenciennes et Frémy ont trouvé de la taurine dans les muscles de quelques mollusques, on ne peut plus considérer cette substance comme une pure et simple excrétion. Il est probable qu'elle joue dans l'économie un rôle physiologique que nos connaissances ne permettent pas encore de préciser.

e. Glycocolle. D'après l'ordre des idées où nous nous trouvons engagés, nous devrions parler de la *glycocolle ;* mais nous croyons

plus opportun de nous occuper de cette substance lorsque nous étudierons la gélatine [1].

f. Influences qui font varier la production de la bile. Transformations naturelles de la bile. La sécrétion de la bile a lieu sans interruption, mais elle augmente ou diminue suivant que la digestion est plus ou moins avancée. Trois heures après le repas, elle commence à augmenter, et l'augmentation continue jusqu'à la quinzième heure; puis elle diminue si rapidement qu'à la vingt-quatrième heure elle est aussi abondante que deux heures après l'ingestion des aliments. La viande détermine une sécrétion de bile plus abondante que la nourriture végétale. Une addition considérable de matières grasses aux aliments ordinaires, ou une ingestion copieuse d'eau contribuent également à une plus grande production de bile. L'ingestion du carbonate de soude, au contraire, la diminue notablement.

Au moment où la bile se déverse dans le duodenum elle commence à se métamorphoser et ne se présente plus au même état dans aucune partie des intestins. A mesure qu'elle approche du rectum, la quantité d'acide choloïdique et d'acide cholalique augmente, il se produit de l'ammoniaque et de la taurine, et à la fin la bile ne renferme plus trace de ses acides primitifs.

Il est donc probable qu'aucune partie de la bile ne retourne en nature dans le sang et que la portion qui est absorbée est de la bile transformée.

g. Fonctions de la bile. Une des fonctions les plus immédiates de la bile consiste à saturer les acides du suc gastrique qui passe dans le duodenum avec les aliments.

Il paraîtrait que la bile empêche la fermentation putride des matières contenues dans l'intestin; car, lorsqu'elle manque, les excréments prennent une odeur des plus repoussantes.

Le pouvoir dissolvant de la bile pour les matières grasses neutres est très-faible, mais non pas nul comme on l'a prétendu; d'ailleurs, on sait que la bile enlève facilement les taches de graisse: en outre, la bile change les conditions d'adhérence entre les liquides huileux et les membranes mouillées: aussi a-t-on

[1] D'après des expériences de M. Strecker, il paraîtrait que la partie de la bile qui se dissout dans l'éther (le cholate et le choléate de soude sont insolubles dans ce dissolvant), outre les corps gras et la cholesterine, renferme de la *lécithine*, substance qui se dédouble, par l'eau de baryte, en acide phosphoglycérique et en acides gras, de l'*acide sarcolactique* et une base énergique qu'il nomme *choline*, dont la formule $\left.\begin{matrix}C^{10}H^{10}\\H^{3}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^{2}\\Az\end{matrix}$ rappelle les bases oxygénées découvertes par M. Wurtz (1144).

constaté que les huiles s'élèvent à une bien plus grande hauteur dans des tubes capillaires humectés de bile que dans les mêmes tubes secs ou humectés d'eau. Ce qui est vrai pour les tubes capillaires est également vrai pour les membranes : celles-ci étant imprégnées de bile se laissent mieux traverser par les huiles que si elles étaient mouillées avec de l'eau.

Cette influence toute physique de la bile paraît prouvée par le fait bien connu que chez les animaux, dont la bile s'écoule au dehors par des fistules, on trouve, parmi les aliments absorbés, deux fois et demie moins de matière grasse que lorsque la bile s'épanche librement dans l'intestin.

Enfin, M. Bernard a fait voir que la dissolution complète des aliments protéiques n'a réellement lieu que dans les intestins grêles sous l'influence du contact de la bile.

h. Réactif de la bile. M. Pettenkofer a donné le moyen de reconnaître la présence de la bile dans les liquides de l'économie animale.

On mêle le liquide que l'on suppose contenir de la bile, avec les deux tiers de son volume d'acide sulfurique concentré, en ayant soin que la température du mélange ne dépasse pas 60° ; on y ajoute ensuite quelques gouttes d'une dissolution faite avec 1 partie de sucre de canne et 4 parties d'eau ; on agite le mélange, qui acquiert presque immédiatement une belle couleur violette.

i. Usages techniques de la bile. La bile est employée par les dégraisseurs, sous le nom de *fiel de bœuf* ou d'*amer*, pour enlever les taches de graisse sur les tissus dont la couleur pourrait être altérée par le savon et les alcalis. Les peintres à l'aquarelle et à la miniature, ainsi que les enlumineurs, en font également usage pour donner plus de ton aux couleurs.

Comme la bile se putréfie promptement, on la réduit à consistance d'extrait, après l'avoir fait bouillir et l'avoir écumée : dans cet état, elle porte le nom de *fiel de bœuf concentré*.

Dans quelques cas, on décolore la bile, parce que sa matière colorante peut altérer certaines couleurs, telles que le bleu, qu'elle fait paraître vert, et le carmin, qu'elle affaiblit. A cet effet, on suit généralement le procédé suivant, que l'on doit à Tomkins : on fait bouillir la bile et on l'écume, puis on la divise en deux parties égales ; on ajoute à l'une d'elles 32 millièmes d'alun et à l'autre 32 millièmes de sel marin : dès que les deux liquides se sont éclaircis, on les décante, on les mêle et on laisse encore

reposer; finalement, on filtre la liqueur incolore, que l'on conserve sous le nom de *fiel de bœuf purifié.*

1186. **Nature et fonctions du suc pancréatique.** — Entre les courbures supérieure et inférieure du duodenum, on trouve une grosse glande oblongue, nommée *pancréas*, qui déverse peu à peu dans le duodenum, surtout pendant la digestion, un liquide incolore, limpide, visqueux, gluant, alcalin, appelé *suc pancréatique* ; son goût est un peu salé et rappelle celui du sérum du sang; il est coagulable par la chaleur et les acides fort concentrés, propriété qui pourrait le faire confondre avec l'albumine, si, quoique coagulé, il n'était pas encore soluble dans l'eau ; par l'incinération, il laisse du chlorure de sodium, des phosphates alcalins et terreux et du carbonate de chaux.

Par suite des expériences de M. Bernard, il est impossible de ne pas distinguer le suc pancréatique de tout autre liquide animal, car si l'on en mêle avec de l'huile, du saindoux, du beurre ou du suif, le mélange prend de suite l'aspect d'une émulsion, si toutefois il est chauffé à 35 ou 40°. Aucun autre liquide animal ne se comporte de la même manière.

L'effet immédiat de l'action du suc pancréatique sur les corps gras n'est pas une saponification, mais une division très-grande de la matière grasse qui s'opère sous l'influence d'une substance organique particulière, la *pancréatine*, contenue dans le suc pancréatique. Cette substance paraît jouer le rôle de ferment, car dans les corps gras neutres émulsionnés par le suc pancréatique, il se développe rapidement une réaction acide et l'on y trouve de la glycérine et des acides gras.

Si l'on se rappelle que la bile dissout avec facilité ces derniers produits, on devine pourquoi la nature fait arriver dans le duodenum les sucs biliaire et pancréatique. Ce dernier émulsionne et prépare les corps gras à la décomposition ; l'autre dissout les produits de la décomposition. Ajoutons que, d'après les observations de M. Bernard, la bile qui, par elle-même, n'a pas une action notable sur les matières grasses neutres, les dissout, au contraire, lorsqu'elle est mêlée au suc pancréatique.

Ainsi, que le suc pancréatique se borne à émulsionner les aliments gras, ou bien qu'il les dédouble, toujours est-il qu'il les dispose à devenir assimilables, en les rendant solubles dans la bile.

Cependant, le suc pancréatique n'est pas exclusivement destiné à décomposer dans l'intestin les matières grasses neutres ; en effet, on en trouve toujours des quantités très-sensibles dans

le chyle des vaisseaux chylifères; et alors même qu'on fait écouler au dehors de l'économie tout le suc pancréatique, les matières grasses des aliments sont absorbées dans les mêmes proportions que dans le cas où le suc pancréatique arrive naturellement dans l'intestin.

Ainsi, l'action quelconque, que le suc pancréatique exerce sur les corps gras des aliments, est moins une action essentielle qu'une action concourante et utile à la marche régulière de la digestion, action, du reste, que la moindre altération du suc paralyse ou annule.

Le suc pancréatique joue encore un autre rôle. MM. Bouchardat et Sandras ont prouvé que les matières féculentes, qui ne se saccharifient pas pendant leur trajet de la bouche au duodenum, sont saccharifiées dans ce viscère sous l'influence du suc pancréatique. La portion qui s'échappe est transformée par le *suc intestinal.* La faculté saccharifiante du suc pancréatique n'est pas une propriété particulière de ce liquide; on voit que tous ceux que les aliments amylacés rencontrent, en parcourant le tube intestinal, exercent la même action probablement à différents degrés; mais il paraît bien établi que l'action du suc pancréatique est la plus énergique.

En résumé, le rôle physiologique du pancréas est fort complexe : l'action de son suc sur les éléments gras est sans doute caractéristique, mais non exclusive ni indispensable, et elle s'étend aux principes amylacés aussi bien qu'aux principes protéiques.

1187. **Sanguification des aliments.** — D'après ce que nous venons de dire, nous savons de quelle manière *les aliments se sanguifient.* La salive les enveloppe, les humecte, et facilite leur arrivée dans l'estomac. Les veines de ce viscère absorbent en grande partie ce qui est soluble, c'est-à-dire les matières gommeuses et sucrées. Les matières grasses, amylacées et albuminoïdes passent dans le duodenum et les intestins grêles; les unes, pour être émulsionnées et dédoublées, les autres, pour être saccharifiées et dissoutes : ces dernières sont absorbées par les rameaux de la veine-porte, les premières par les vaisseaux chylifères. Tout ce qui est absorbé, à toute époque de la digestion et en quelque endroit que ce soit du tube digestif, est transporté au ventricule droit du cœur, d'où, après s'être mêlé au sang veineux, il passe, ainsi que nous l'avons déjà dit, dans les poumons pour se changer en sang artériel.

(Voir les figures 244 *bis*, 245 et 246.)

1188. **Phénomènes chimiques de la respiration.** — Il nous reste à connaître les modifications que le sang éprouve sous l'influence de la respiration.

Lorsque le sang retourne au cœur après avoir parcouru les poumons, il n'a plus ni la même couleur, ni la même composition : il était brun foncé, il est devenu d'un beau rouge vermeil ; il était riche en gaz acide carbonique, il est devenu relativement riche en oxygène. En même temps que ces changements s'opèrent, il entre de l'air dans les poumons, et il en sort de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau et de l'air peu oxygéné.

La plupart des physiologistes expliquent ces phénomènes en disant que le sang veineux qui tient en dissolution une quantité considérable de gaz acide carbonique, lorsqu'il arrive dans les poumons, en échange une partie contre de l'oxygène, soit en vertu des lois ordinaires de la dissolution des gaz dans les liquides, soit en vertu d'une action spéciale d'endosmose. Le sang enrichi d'oxygène se répand dans toutes les directions du corps, en exerçant dans son parcours les actions oxydantes nécessaires à la vie : la chaleur provenant de ces actions contribue pour la plus grande partie à la production de ce que l'on appelle la *chaleur animale*. L'acide carbonique, qui résulte de toutes ces oxydations, reste dissous dans le sang, et s'en dégage lorsque ce liquide arrive de nouveau dans les poumons.

Si l'oxygène n'était que dissous dans le sang ; s'il n'était, pour ainsi dire, que charrié par ce liquide, on expliquerait difficilement la coloration si vive et si instantanée qui se développe dans le sang veineux lorsqu'il est agité dans l'air, et à plus forte raison dans l'oxygène. Il faut nécessairement admettre, qu'outre l'échange qui a lieu entre l'acide carbonique et l'oxygène, une combinaison probablement éphémère et très-instable s'effectue entre ce dernier gaz et l'un des principes constitutifs du sang.

M. Liebig a fait jouer un grand rôle au fer des globules sanguins. Il a supposé que ce métal se trouve à l'état de protoxyde dans le sang veineux, et à l'état de peroxyde dans le sang artériel. Les changements que le sang éprouverait dans les poumons seraient l'effet d'une suroxydation, et ceux qu'il éprouverait dans la circulation générale, et notamment dans les capillaires, seraient l'effet d'une réduction. L'acide carbonique ne serait pas charrié, il serait combiné avec le protoxyde de fer du sang veineux, de sorte que les deux gaz qui caractérisent tour à

tour les deux espèces de sang, parcourraient le système vasculaire à l'état de combinaison, et non de simple dissolution.

Le rôle que M. Liebig a attribué au fer des globules, M. Harley l'a attribué aux globules eux-mêmes, car il a montré qu'au contact de l'air, ils s'oxydent de deux manières, en fixant de l'oxygène et en dégageant de l'acide carbonique. Il a montré en outre que le sang en masse, autant que ses principes immédiats, une fois saturés d'oxygène, sont encore aptes à se combiner avec l'oxygène de l'air, et à donner naissance à de l'acide carbonique, ce qui n'est pas conciliable avec l'idée d'une dissolution pure et simple d'oxygène dans le sang.

Que les globules, soit par leur fer, soit par eux-mêmes, soient les véhicules de l'oxygène dans l'économie, cela paraît encore démontré par les expériences de M. Brown-Sequard, qui a fait voir que le sang défibriné a la propriété de redonner aux nerfs moteurs et sensitifs, à la moelle épinière et à tous les tissus contractiles leurs propriétés vitales, après qu'ils les ont perdues par suite d'une interruption de la circulation sanguine. Et comme le sérum du sang n'a pas la propriété du sang défibriné, il faut conclure que ce n'est ni la fibrine, ni l'albumine, mais bien les globules qui produisent cet effet. Qu'on remarque bien que les globules n'agissent qu'autant qu'ils sont rouges et très-oxygénés ; et comme d'un autre côté l'oxygène, à l'état de gaz libre, mis en rapport avec la surface extérieure des muscles ou injecté dans leurs artères, ne paraît pas capable de régénérer dans ces organes les propriétés vitales perdues, il faut encore conclure que l'oxygène, à l'état d'association avec un des principes du sang, est une des conditions qui donne au sang la propriété reproductrice de la vitalité.

M. Rees fait aussi jouer un rôle considérable aux globules sanguins, non pas à cause de leur fer, mais à cause de leur matière grasse phosphorée. Il suppose que cette matière, étant oxydée dans les cellules pulmonaires, engendre de l'acide carbonique, de l'eau et de l'acide phosphorique : les deux premiers produits sont exhalés, le dernier s'unit avec le liquide alcalin du sang, pour former du phosphate tribasique de soude. M. Rees rappelle, en outre, que la dissolution de ce sel a la faculté de rendre vermeil le sang veineux, et conclut que l'oxygène est la cause la moins prochaine du phénomène, lorsque celui-ci s'accomplit dans les poumons. A l'appui de sa théorie il affirme que le sérum artériel contient des phosphates, et que le sérum veineux en est dépourvu.

Ces différentes opinions, quel que soit d'ailleurs leur mérite, prouvent au moins qu'en général on n'admet pas que l'oxygène soit simplement dissous dans le sang. Du reste, une circonstance signalée par M. Liebig renverse cette hypothèse.

On sait que la quantité d'un gaz dissous dans un liquide est toujours proportionnelle à la pression extérieure : en appliquant cette loi au cas qui nous occupe, on arriverait à cette conséquence, que le sang des habitants des régions où la pression est d'une demi-atmosphère contiendrait la moitié moins d'oxygène que le sang des habitants des bords de la mer.

Voici la théorie chimique de la respiration suivant M. Mitscherlich.

Les albuminoïdes ne sont pas modifiés par les forces organiques, mais assimilés et fixés dans les tissus divers à mesure qu'ils sont fournis par l'alimentation.

Les amylacés, sous l'influence des forces digestives, sont convertis en acide lactique qui, amené dans le sang où il rencontre de la soude, se transforme en lactate de soude. On sait que ce sel représente le quart des principes salins du sérum.

Sous l'influence de l'oxygène transporté par le sang, le lactate est brûlé et transformé en carbonate de soude; mais bientôt un nouvel afflux d'acide lactique, résultat de la digestion, détermine la décomposition du carbonate de soude, en restaurant ou en restituant le lactate. L'acide carbonique, redevenu libre, se disperse dès que le sang arrive dans le tissu pulmonaire.

Cette théorie explique très-bien la signification du mot *plastique* appliqué aux aliments albuminoïdes, et du mot *respiratoire* appliqué aux aliments amylacés, sucrés et gras ; mais on tomberait dans une grande erreur si l'on admettait que les aliments *plastiques ou albuminoïdes* ne sont jamais brûlés ; qu'ils ne jouent jamais le rôle d'aliments respiratoires, et qu'ils se bornent exclusivement à la formation ou au développement et à l'entretien des parties molles non osseuses du corps animal.

Nous ne pourrions compléter nos notions sur les phénomènes chimiques de la respiration, si nous nous en tenions à l'idée que les produits définitifs de cette fonction sont l'acide carbonique et l'eau, avec quelque peu de carbonate d'ammoniaque, ainsi que nous l'avons vu ailleurs. L'acide carbonique et l'eau sont, sans aucun doute, les principaux produits de la combustion respiratoire du carbone et de l'hydrogène des aliments ou des

tissus, mais avec ces deux produits s'en trouvent d'autres qui prouvent que les transformations opérées par l'acte de la respiration ne sont pas aussi simples qu'on pourrait le croire d'après ce qui précède.

Pour nous en convaincre, nous reproduirons les résultats des observations faites par M. Reiset sur différents animaux.

ANIMAUX.	POIDS.	OXYGÈNE consommé	ACIDE carbonique produit	AZOTE exhalé.	HYDROGÈNE protocarboné exhalé.	DURÉE de l'expérience.
	kil.	gr.	gr.	gr.	lit.	h. m.
Brebis de 6 ans.....	66	460,065	628,900	3,200	18,789	14 12
Mouton de 4 ans....	65	339,259	452,555	2,323	13,487	13 56
Veau de 5 mois....	62	433,539	513,453	3,576	14,526	13 08
Veau de 9 mois....	115	629,692	747,162	3,848	16,413	11 22
Verrat de 2 ans....	135	712,015	806,416	0,930	»	13 29
Truie de 2 ans.....	105	795,239	935,184	0,109	1,306	13 29
Dindons...........	12,250	116,025	177,915	1,419	»	18 22
Oies..............	18,400	312,311	298,948	2,074	»	25 02

D'après ce tableau, on voit que le carbone et l'hydrogène ne prennent pas toujours la forme d'acide carbonique et d'eau sous l'influence de la respiration, et que l'azote qui fait partie des aliments ou des tissus, sort de l'économie en plus grande partie à l'état de gaz. Il est évident que la nourriture exerce une grande influence sur la forme des produits de la respiration. L'hydrogène protocarboné qui se produit en si grande abondance chez les ruminants, est à peine sensible chez les omnivores et disparaît chez les animaux qui se nourrissent seulement d'herbes. Mais il est bon de remarquer que, dans tous les cas, il sort toujours de l'économie, par la voie de la respiration, de l'azote sous la forme de gaz [1].

Quoi qu'il en soit, tout ce que nous avons dit dans cette leçon prouve l'importance du rôle que le sang joue dans l'économie vivante. C'est lui qui est la source de tous les principes de l'animal; c'est lui qui entretient, en grande partie du moins, la chaleur nécessaire à la vie; c'est lui qui fournit la matière des

[1] Ce dernier fait, qui est accepté par tous les physiologistes, a été, dernièrement, contesté par MM. Voit et Bischoff. Suivant ces expérimentateurs, tout l'azote des aliments ingérés se trouve dans les excréments; et lorsque le contraire paraît avoir lieu, c'est que les observations ont été mal faites.

sécrétions, enfin c'est encore à lui que les organes doivent le mode d'action qui leur est propre.

RÉSUMÉ.

1181. Les aliments se divisent en 4 classes :

1° Aliments *protéiques* ou *albuminoïdes* (fibrine, caséine, albumine, etc.);

2° Aliments *amylo-sucrés* (fécules, sucres, etc., etc.);

3° Aliments *gras* (huiles, graisses, beurres, etc., etc.);

4° Aliments *minéraux* (phosphates terreux, chlorures alcalins, etc.).

Dès que ces aliments réunis entrent dans l'estomac, les protéiques se désagrégent et en partie se liquéfient; les amylo-sucrés, qui sont liquides ou solubles, sont immédiatement absorbés et les insolubles, tels que les fécules, passent dans le duodenum avec les aliments gras, les uns pour s'y saccharifier, les autres pour s'y émulsionner; une fois pénétrés dans les intestins grêles, les aliments protéiques et amylo-sucrés s'engagent dans le système de la veine porte, et les aliments gras dans le système chylifère et vont se réunir dans l'oreille droite du cœur pour se sanguifier. Les principes minéraux suivent les aliments dont ils font partie. Ce qui échappe à l'absorption passe dans le gros intestin pour être expulsé sous la forme excrémentitielle.

1182. Le sang, en quittant le ventricule gauche du cœur, se répand dans toutes les parties du corps, et pendant sa course dans le système artériel il s'altère de telle sorte qu'en entrant dans le système veineux il n'a plus la même composition et contient beaucoup d'acide carbonique: c'est ainsi qu'il revient au ventricule droit du cœur, où il trouve les liquides de la digestion avec lesquels il va aux poumons pour s'y révivifier et passer de nouveau à l'état de sang artériel.

1183. La *salive* est un mélange des liquides sécrétés par les différentes glandes qui constituent l'appareil salivaire. Elle renferme des sels alcalins, des sulfocyanures, des chlorures, des phosphates, de la *ptyaline*, et possède toujours par elle-même une réaction alcaline; son rôle principal est celui de faciliter la déglutition, et elle contribue à la saccharification des principes amylacés.

1184. Le *suc gastrique* est un liquide acide sécrété par les glandes stomacales lorsqu'elles sont excitées par le contact des aliments. Il renferme du mucus, des acides lactique et hydrochlorique, plusieurs sels et matières animales, entre autres de la *pepsine*. Le suc gastrique a la propriété de liquéfier les aliments protéiques. On peut préparer le suc gastrique artificiel, en digérant la muqueuse de l'estomac d'un porc dans de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique et de l'acide lactique.

1185. La *bile* est un liquide visqueux, amer, coloré en vert ou en brun, suivant qu'il appartient à l'homme ou au bœuf. Si l'on fait abstraction des substances accidentelles, comme la *cholestérine* ($C^{52}H^{44}O^{2} + 2\,aq$), par exemple, la bile n'est qu'une dissolution de sels à base de soude, dont les acides sont toujours azotés et parfois sulfurés.

La bile de bœuf renferme, sous la forme de sels de soude, de l'*a*-

cide *cholique* ($C^{52}H^{43}AzO^{12}$) et de l'acide *choléique* ou *taurocholique* ($C^{52}H^{45}AzS^{2}O^{14}$). L'acide cholique soumis à l'action de l'acide chlorhydrique se transforme en acide *cholonique* ($C^{52}H^{41}AzO^{10}$), lequel acide, si l'action continue, engendrera de la *glycocolle* ($C^{4}H^{5}O^{4}Az$) et de l'acide *choloïdique* ($C^{48}H^{38}O^{8}$), qui plus tard se dédoublera à son tour en eau et en *dyslisine* ($C^{48}H^{36}O^{6}$).

Si à l'action de l'acide chlorhydrique on substitue celle de la potasse, l'acide cholique donne naissance à de la glycocolle et à de l'acide *cholalique* ($C^{48}H^{40}O^{10}$).

L'acide *taurocholique* soumis à l'action des alcalis engendre aussi de l'acide cholalique et, comme corps complémentaire, de la *taurine* ($C^{4}H^{7}O^{6}AzS^{2}$).

La *taurine* est un corps cristallisable qui résiste à une température de 230° et à l'action des acides les plus puissants; mais, sous l'influence des alcalis, elle se décompose en acide acétique, acide sulfurique et ammoniaque. On peut préparer artificiellement la taurine en chauffant à 220° l'*iséthionate d'ammoniaque* ($AzH^{4}O,C^{4}H^{5}S^{2}O^{7}$).

Les fonctions de la bile sont complexes. La plus immédiate est celle de neutraliser les acides qu'elle rencontre dans le duodenum; elle dissout aussi, mais faiblement, les matières grasses neutres; elle facilite l'adhérence et le mouvement des liquides à la surface et au travers des membranes et détermine par sa présence la liquéfaction complète des aliments protéiques dans les intestins grêles.

La bile est employée par les dégraisseurs et par les peintres à l'aquarelle et à la miniature.

1186. Le *suc pancréatique* est sécrété par le pancréas. C'est un liquide incolore, limpide, visqueux, alcalin, coagulable par la chaleur et les acides, et dont le coagulum est soluble dans l'eau. Il a la propriété d'émulsionner immédiatement les substances neutres grasses, et puis, plus tard, de les dédoubler en glycérine et en acides gras. Le suc pancréatique renferme un principe albuminoïde qui lui est propre, la *pancréatine*, auquel il doit probablement sa propriété émulsive. L'action du suc pancréatique sur les aliments gras contribue sans doute à régulariser la digestion; mais elle n'y paraît pas directement indispensable; son action s'étend aussi aux aliments amylacés et protéiques, puisqu'elle contribue à leur liquéfaction.

1187. Les aliments, après avoir été modifiés par les différents sucs de l'appareil digestif, se mêlent au sang veineux et passent dans les poumons pour devenir du sang artériel.

1188. L'oxygène, qui, par l'acte de la respiration, a remplacé l'acide carbonique dans le sang pulmonaire, est entré en combinaison avec un ou plusieurs des principes immédiats de ce sang. C'est dans cet état qu'il prend part à toutes les fonctions du sang artériel et contribue à la formation, au développement et à l'entretien du corps animal.

LXXVIII[e] LEÇON

LAIT

SOMMAIRE. — 1189. Composition immédiate et propriétés du *lait*. — 1190. Conservation du lait : (*a*) par le procédé de M. de Lignac; (*b*) par le procédé de M. Béthel ; (*c*) par le procédé de M. Mabru. — 1191. *Lait colostral*. — 1192. Adultérations du lait et leur constatation : (*a*) Lactodensimètre et crémomètre de Quevenne ; (*b*) galactomètre centésimal de M. Chevalier ; (*c*) lactoscope de M. Donné ; (*d*) procédé de M. Doyère ; (*e*) lactobutyromètre de M. Marchand. — 1193. Analyse complète du lait par le procédé de M. Doyère : (*a*) détermination du *beurre*; (*b*) détermination de la *caséine*; (*c*) détermination de l'*albumine*; (*d*) détermination du *sucre de lait*; (*e*) détermination des *sels*. — 1194. Altérations du lait. — PRINCIPES IMMÉDIATS DU LAIT. — 1195. Préparation et propriétés de la caséine. — 1196. Préparation de l'*acide lactique* : (*a*) par le procédé de MM. Pelouze et Gélis; (*b*) par le procédé de MM. Boutron et Frémy. — 1197. Propriétés, constitution et usages de l'acide lactique. — RÉSUMÉ.

Les appareils glandulaires sont destinés à enlever au sang certains éléments dont ils forment les produits que l'on désigne sous le nom de *produits de l'élaboration glandulaire*. Plusieurs de ces derniers sont assez connus, sous le double rapport de leur nature et de leur rôle; d'autres, au contraire, nous sont encore inconnus sous ce double rapport ; enfin, il en est dont on connaît le rôle et non la nature, et réciproquement.

L'étude de tous ces produits nous mènerait beaucoup trop loin et serait sans utilité pour nous. Si nous avons étudié ceux qui proviennent des glandes salivaires, du pancréas, du foie, etc., c'est que par eux nous nous sommes rendu compte de la digestion ; nous n'aurions pas le même intérêt à examiner la *liqueur lacrymale*, le *mucus nasal*, etc.

Toutefois, parmi les sécrétions animales, il y en a une, le *lait*, qui doit attirer spécialement notre attention.

1189. Composition immédiate et propriétés du lait. — Tous les animaux fournis de *glandes mammaires* peuvent sécréter du lait, quel que soit leur sexe, quel que soit leur âge. M. Natalis Guyot a observé la sécrétion lactée chez 39 enfants du sexe masculin et chez 34 du sexe féminin. Elle succède ordinairement à la chute du cordon ombilical, commence du septième au douzième jour, et se termine après une durée de plusieurs jours. Le lait, que la simple pression peut exprimer,

possède la même composition et les mêmes caractères chimiques que le lait de la femme. Cependant, on observe la sécrétion la plus abondante chez les mammifères femelles vers la fin de la gestation et après la naissance du petit. Le *lait*, dont la densité varie de 1,028 à 1,045, est formé d'eau, de caséine, d'albumine, de lactose, de sels et de matière grasse (beurre) ; les proportions de ces principes varient non-seulement d'espèce à espèce et d'individu à individu, mais, de plus, la même femelle ne donne pas un produit constant. Aussi trouve-t-on souvent du lait non morbide qui est pauvre en phosphates et dépourvu de caséine, mais qui, en revanche, est très-riche en albumine et en chlorures alcalins. Tandis que le lait de femme est toujours alcalin, celui des herbivores l'est ordinairement, et celui des carnivores est toujours acide.

Quand le lait reste en repos, il se recouvre à sa surface de son principe gras, qui forme ce que l'on appelle la *crème;* plus tard, il devient acide et se coagule. Ce dernier phénomène est dû à la production spontanée d'une certaine quantité d'*acide lactique;* cet acide sature la soude qui paraît servir de dissolvant à la caséine, et celle-ci, devenue libre, se précipite. D'un autre côté, l'acide lactique est le résultat de la fermentation qu'éprouve le sucre de lait ou la lactose sous l'influence de la caséine et de l'albumine elles-mêmes. Si l'on sature l'acide à mesure qu'il se forme, ou si l'on arrête l'action fermentative des matières protéiques, la coagulation du lait n'a pas lieu. Aussi peut-on conserver le lait pendant longtemps en le faisant bouillir tous les jours. On chasse ainsi l'air qu'il a pu absorber, et on élimine une des conditions indispensables pour que l'action des ferments se manifeste. On sait d'ailleurs que l'on empêche, ou du moins que l'on retarde la coagulation du lait, en ajoutant à ce liquide un demi-millième de son poids de bicarbonate de soude.

Outre les altérations dont nous venons de parler, le lait, abandonné longtemps à l'air, subit encore la fermentation vineuse, et dégage de l'acide carbonique et de l'alcool. Cela arrive lorsque la quantité d'acide lactique, formée tout d'abord, est assez grande pour mettre obstacle à l'action fermentative de la caséine. Cette dernière substance, modifiée à son tour par l'acide lactique, ne détermine plus la *fermentation lactique*, mais bien la *fermentation alcoolique*, et même l'*acétique*, si l'action de l'air se prolonge indéfiniment : aussi, dans le vieux lait, trouve-t-on toujours de l'acide acétique.

Scheele avait proposé d'appliquer cette propriété du lait à la fabrication du vinaigre. Il paraît, qu'en ajoutant une cuillerée d'esprit de vin, renfermant 50 pour 100 d'alcool, à un litre de lait frais, on obtient au bout d'un mois une liqueur chargée d'acide acétique et exempte d'acide lactique. Nous avons déjà vu qu'un mélange de fromage, d'eau et de sucre, abandonné à la température de 20° pendant un mois, produit une quantité considérable de vinaigre (801).

Les acides, l'alcool, le tannin, le sulfate de chaux et la plupart des sels métalliques coagulent le lait, soit en s'emparant de l'eau, soit en se combinant avec la caséine, soit en saturant la soude qui sert d'excipient à la caséine elle-même. Beaucoup de plantes coagulent le lait à l'aide des acides qu'elles renferment; cependant, les *fleurs d'artichaut* et de *chardon* jouissent de cette propriété, bien qu'elles soient dépourvues de réaction acide.

La *pinguicula vulgaris* possède la faculté d'aigrir le lait, et de le rendre si visqueux qu'on peut le tirer en fils. Quand cette opération a été faite dans un vase en bois, celui-ci conserve la propriété de rendre visqueux le lait que l'on y introduira. Le lait visqueux provoque à son tour une altération semblable dans le lait frais avec lequel il est mis en contact.

Parmi les substances qui déterminent la coagulation du lait, aucune n'agit comme la *présure*. Une partie de cette matière coagule, dit-on, 30,000 parties de lait. Cette action si remarquable est due à la *chymosine*, qui fait partie de la présure. La chymosine est un de ces corps mystérieux, qu'on peut ranger à côté de la pepsine, de la diastase, etc.

Le lait caillé par la présure ou par la muqueuse stomacale du veau, sous l'influence d'une température de 50° à 60°, laisse un *sérum* qui conserve sa réaction alcaline.

C'est M. Selmi de Turin qui a montré, le premier, que le lait, ayant une réaction alcaline, peut se cailler sans être neutralisé. D'ailleurs, en suivant les indications du chimiste italien, il est aisé de se procurer de la présure sans réaction acide (voir le *Journal de pharmacie et de chimie*, t. IX, p. 265, année 1846).

L'action si énergique de la présure explique comment les vases poreux de terre cuite, ou même les vases en bois qui ont servi une ou deux fois à la coagulation du lait, peuvent servir constamment au même usage, sans l'intervention de nouvelle présure. Pendant les premières coagulations, les pores du vase s'imprègnent tellement de celle-ci que les lavages ne peuvent pas l'enlever.

Pour préparer la présure, on prend la caillette d'un veau qui n'a reçu que du lait pour nourriture et on en détache les grumeaux, qu'on lave à l'eau froide. Après les avoir essuyés avec un linge bien propre, on les sale et on les remet dans la caillette qu'on fait sécher.

M. Schubler a observé que lorsque le sérum ou *petit-lait* préparé par la présure est mêlé avec un peu d'acide acétique, puis chauffé à 75°, il donne lieu à un nouveau précipité caséeux. C'est avec ce second dépôt qu'en Suisse on prépare le *zieger*, et dans quelques départements de la France la *broute*, fromages très-pauvres en matière grasse butyreuse, mais très-riches en albumine.

Soumis à l'ébullition, le lait ne se coagule pas; il se recouvre de pellicules membraneuses qu'on peut enlever au fur et à mesure qu'elles se forment.

1190. **Conservation du lait.** — *a. Procédé de M. de Lignac.* C'est au moyen de l'évaporation pratiquée à 100° que M. de Lignac amène le lait à l'état de conserve et le rend apte à résister aux longs voyages maritimes; il ajoute 75 grammes de sucre à chaque litre de lait d'été qu'il évapore dans une large bassine chauffée au bain-marie, en ayant soin d'agiter incessamment avec une spatule.

L'épaisseur de la couche de lait ne doit pas dépasser un centimètre. Lorsque le lait est réduit à consistance de miel, il l'enferme dans des boites en fer-blanc, qu'il introduit, pendant dix minutes, dans un bain d'eau bouillante. Quand ces boites ont été soudées à l'étain, le lait qu'elles contiennent se conserve indéfiniment. Pour avoir le lait normal, ou révivifié, on ajoute à la conserve 4 fois son propre poids d'eau et on porte le mélange à ébullition.

b. Procédé de M. Béthel. M. Béthel conserve le lait et la crème en condensant dans ces liquides préalablement bouillis plusieurs volumes d'acide carbonique.

c. Procédé de M. Mabru. M. Mabru est parvenu à conserver le lait naturel avec toutes ses qualités sans le concentrer, sans y ajouter aucune substance étrangère.

Son procédé consiste à chauffer, jusqu'à la température d'environ 80° et à refroidir ensuite le lait renfermé dans des boîtes ou bouteilles métalliques ouvertes, en le maintenant néanmoins à l'abri du contact de l'air pendant ces opérations.

Les boîtes ou bouteilles métalliques qui contiennent le lait

sont pleines et terminées, à leur partie supérieure, par un tube mince, vertical, en plomb ou en étain, d'un centimètre environ de diamètre intérieur; ce tube communique avec un réservoir supérieur contenant aussi du lait, et dans lequel l'excédant du contenu des bouteilles vient se déverser lorsque la chaleur détermine la dilatation du liquide. La surface du lait contenu dans ce réservoir est recouverte d'une petite couche d'huile d'olive.

On peut se faire une idée de cet appareil en se représentant une bouteille fermée par un tube vertical en plomb, de 3 à 4 décimètres de hauteur, et terminé par une sorte d'entonnoir. La bouteille, ainsi que le tube vertical et le sommet de l'entonnoir, sont entièrement remplis par le lait, dont la surface est recouverte par la couche d'huile.

Les bouteilles sont ainsi disposées, au nombre de 12 ou 15 à la fois, dans un grand vase fermé où l'on fait arriver de la vapeur.

De cette manière le lait contenu dans les bouteilles est chauffé jusqu'à 75 ou 80°; ce qui en sort par la dilatation se répand dans l'entonnoir ou dans le réservoir supérieur, mais reste toujours à l'abri de l'air à cause de la couche d'huile qui recouvre le lait du réservoir.

Cette température est entretenue pendant une heure ou même plus, mais assez longtemps pour que tout l'air dissous dans le lait ou interposé mécaniquement se dégage complétement à travers l'huile. Lorsqu'on croit que tout l'air contenu dans le lait est sorti, on suspend l'arrivée de la vapeur, et on laisse refroidir le tout jusqu'à la température d'environ 20°. Le lait se contracte, mais la bouteille reste pleine; on n'a plus qu'à comprimer fortement, au moyen d'une pince, le tube de plomb immédiatement au-dessus de la bouteille, à couper ensuite le tube au-dessus de l'étranglement et à souder la section avec de la soudure à l'étain.

Lorsque les bouteilles doivent être expédiées dans les pays chauds, on les bouche à une température supérieure à 20° et en rapport avec la température des pays où le lait conservé doit être consommé.

Ce procédé a été sanctionné par l'approbation de l'Académie des sciences et de la Société d'encouragement.

Les figures 248 *bis* et 248 *ter*, empruntées au bulletin de la Société d'encouragement, donneront une idée exacte de l'appareil imaginé par M. Mabru.

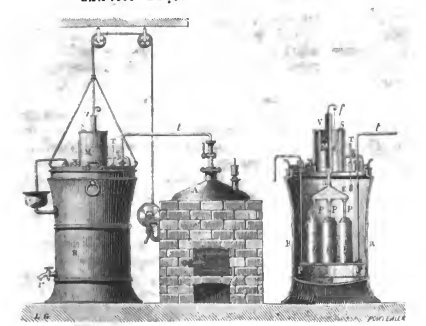


Fig. 248 *bis.* — Élevation de l'appareil.

Fig. 248 *ter.* — Section verticale de l'appareil proprement dit, faite suivant l'axe du recipient.

Appareil de M. Mabru pour la conservation du lait.

A générateur de vapeur et son foyer.
t tube abducteur de la vapeur.
R récipient dans lequel les bouteilles à lait sont placées. Ce récipient est une étuve fermee par un couvercle qui se manœuvre au moyen d'un système de tringles et de poulies.
T thermomètre indiquant la température intérieure de l'étuve.
C cuvette ou vase condensant l'excédant de vapeur; elle fait fonction de soupape de sûreté.
r robinet de vidange.
b,b,b bouteilles à lait. Elles sont au nombre de 12 à 15 placées sur un plateau PP, lequel est suspendu à des tringles solidaires du couvercle de l'appareil.
E entonnoir conique rempli de lait, et offrant une capacité au liquide pendant sa dilatation. Cet entonnoir est surmonté d'un tube à godet G contenant la couche d'huile d'olive qui intercepte toute communication avec l'air exterieur.
f flotteur reposant d'un côté sur la couche d'huile et de l'autre sur un peu d'eau contenue dans un manchon cylindrique M attenant au couvercle du récipient R. Ce manchon porte une double enveloppe dont la capacité, en communication avec l'intérieur du récipient, est fermée par un bouchon S.
V cheminée par où descend la tige du flotteur, et par laquelle passe l'air qui se dégage du lait contenu dans les bouteilles.
p,p,p tubes en plomb qui surmontent les bouteilles, et que l'on comprime pour opérer ensuite la section lorsque l'opération est terminée.

1191. **Lait colostral.** — Avant le part, et plusieurs jours après, le lait a des propriétés toutes particulières et porte le nom de *colostrum.*

Le colostrum se coagule par la chaleur; il renferme moins de sucre de lait et beaucoup plus de sels que le lait ordinaire; il se putréfie facilement, et ne s'acidifie jamais; il est souvent souillé par des traînées de sang, et il contient des globules mûriformes composés d'un agrégat de granules muqueux et de globules graisseux.

Traité par l'ammoniaque, le colostrum devient filant, et quelquefois il se prend en une espèce de gelée.

La différence radicale qui existe entre le lait normal et le colostrum consiste en ce que ce dernier ne renferme pas de caséine, mais une substance qui ressemble à de l'albumine et une matière muqueuse. C'est ce que prouve l'analyse suivante :

ANALYSE DU COLOSTRUM DE VACHE PAR MM. BOUSSINGAULT ET LEBEL.

Eau	78,5
Albumine et matière muqueuse	15,0
Beurre	2,6
Sucre de lait	3,6
Cendre	0,3
	100,0

On voit qu'à l'absence de la caséine et à la présence de la matière muqueuse près, tous les autres principes sont ceux du lait ordinaire.

1192. **Adultérations du lait et leur constatation.** — Dans quelques grandes villes où les marchands ont une certaine instruction, on rencontre quelquefois du lait qui est falsifié par une petite quantité de *borax*. Cette addition empêche le lait de s'aigrir et de se coaguler par la chaleur; elle en prévient la fermentation, le maintient à l'état d'émulsion, le rend plus épais et plus semblable à la crème.

Pour découvrir cette fraude, il suffit de faire évaporer à siccité, dans une petite capsule de porcelaine, sur un bain de sable, le lait soupçonné. On brûle ensuite le résidu sur une lampe à esprit de vin, puis on verse sur la cendre de l'alcool additionné de 1 à 2 p. 0/0 d'acide sulfurique, on fait bouillir et l'on filtre la solution. Le liquide filtré brûlera en donnant une flamme à bords verdâtres, si le lait contient du borax. (Kletzinsky.)

Presque tout le lait qui se débite dans les marchés publics est frelaté, en ce sens qu'il contient moins de crème et plus d'eau que le lait normal. Par un essai très-simple, imaginé par Que-

venne, on peut, dans la majeure partie des cas, découvrir la fraude, mais quelquefois aussi on peut être induit en erreur. Nous en donnerons la preuve après avoir indiqué le principe sur lequel est fondé l'essai.

a. Lactodensimètre et crémomètre de Quevenne. Quevenne ayant reconnu que la densité du lait pur varie entre 1,029 et 1,033, et que celle du lait écrémé varie entre 1,0325 et 1,0365, a construit un *aréomètre*, qu'il a appelé *lactodensimètre*, gradué de telle sorte, qu'il suffit de le plonger dans du lait pour connaître sa pureté. Pour que l'observation soit bonne, on tient compte de la température et on la ramène à 15°; opération facile dès qu'on a sous les yeux les tables de correction annexées à la notice que Quevenne a publiée sur ce sujet.

Pour reconnaître si le lait est écrémé ou non, on se sert d'une éprouvette à pied, appelée *crémomètre :* cette éprouvette, dont le diamètre intérieur est de 42 millimètres et la hauteur de 160, jauge 2 décilitres; elle est divisée, à partir de sa base, en demi-décilitres et porte une échelle graduée en centièmes, dont le 0 correspond à la moitié du premier demi-décilitre d'en haut, et le 40[e] degré se trouve sur le trait qui sépare le deuxième demi-décilitre du troisième. On verse jusqu'au 0 de l'échelle le lait à essayer et on l'abandonne à lui-même, pendant vingt-quatre heures, dans un endroit dont la température ne s'écarte pas trop de 12° à 15°. La crème monte peu à peu, et, lorsque son volume est devenu stationnaire, on lit sur l'échelle le nombre des degrés qu'elle occupe. Le lait pur du commerce doit donner assez de crème pour marquer au moins 10°; si le nombre est moindre, c'est une preuve qu'il a été écrémé.

b. Galactomètre centésimal de M. Chevalier. M. Chevalier, pour apprécier la qualité du lait, a imaginé un aréomètre de forme ordinaire dont l'échelle est divisée en deux parties, l'une, coloriée partiellement en jaune, sert à peser le lait avec sa crème; l'autre, partiellement coloriée en bleu sert à peser le lait écrémé. Le premier degré en haut de l'échelle est marqué 50; la division est poussée jusqu'à 136, pour le lait non écrémé, et jusqu'à 124 pour le lait écrémé. Chaque degré, à partir de 100, en remontant jusqu'à 50, représente $\frac{1}{100}$ de lait pur, de façon que le nombre complémentaire de 100, ajouté au nombre des centièmes indiqués par le galactomètre, signale la quantité d'eau ajoutée au lait essayé.

Le galactomètre étant gradué à 15°, si l'essai n'est pas fait à

cette température, il faut y introduire les corrections qu'on trouve dans l'*Instruction pour l'usage du galactomètre centésimal et du lactomètre par M. H. Dinocourt*, 1846.

Après avoir pris, avec le galactomètre, le degré du lait non écrémé, on évalue la quantité de crème avec le *crémomètre;* puis on écrème le lait, et on prend le degré du lait écrémé avec le galactomètre ; les corrections à faire sont les mêmes.

Ces trois essais successifs indiquent si le lait essayé est écrémé ou non, pur ou additionné d'eau. En général, le lait pur non écrémé marque de 105 à 115° au *galactomètre*.

Ces moyens sont excessivement simples ; malheureusement, ils ne sont pas précis, et dans quelques cas ils sont inapplicables. Ainsi un lait qui serait extrêmement riche en beurre, dont la densité est de 0,93, pourrait marquer au lactodensimètre le même degré qu'un lait auquel on aurait ajouté de l'eau ; et, par contre, un lait quelque peu écrémé, auquel on aurait ajouté de l'eau, pourrait marquer le degré du lait pur. D'après M. Doyère, qui s'est occupé spécialement de cette question, on vend à Paris, à 10 centimes le litre, un lait qui marque 1,030 au lacto-densimètre de Quevenne, et qui ne contient presque pas de traces de beurre ; cependant, l'aréomètre le signale comme pur. M. Doyère cite aussi un autre exemple de l'inexactitude de cet instrument, et qui se rapporte aux corrections de température au moyen des tables : un lait qui marquerait 1,030 l'hiver entre 0° et 7°, marquerait environ 1,023 ou 1,024 seulement, par 25° à 30° l'été : dans le premier cas, le lait serait jugé pur; dans le second, on le regarderait comme mêlé avec un cinquième d'eau.

Quant au *crémomètre*, la connaissance de la nature du beurre suffit pour en démontrer l'insuffisance. Les globules du beurre ont des grosseurs très-différentes et leur ascension est subordonnée à ces grosseurs. Au surplus, M. Doyère fait observer que la caséine étant plutôt suspendue que dissoute dans le lait, elle est plus ou moins entraînée par les globules du beurre, suivant l'état dans lequel elle se trouve; de sorte que la crème peut offrir des compositions différentes dans deux laits possédant les mêmes proportions de lait et de caséine. D'un autre côté, l'expérience du crémomètre exigeant vingt-quatre heures, son application ne deviendra jamais usuelle.

c. Lactoscope de M. Donné. M. Donné a fait connaître, de son côté, un instrument appelé *lactoscope*, à l'aide duquel il croit pouvoir comparer assez exactement la richesse en matières gras-

ses des diverses espèces de lait. Cet instrument consiste en une sorte de lunette, formée de deux tubes concentriques, munis de deux verres parallèles qui se rapprochent jusqu'au contact, ou s'éloignent par le jeu d'un pas de vis très-fin. Un petit entonnoir, placé à la partie supérieure, communique avec l'espace que les deux lames de verre peuvent laisser entre elles ; au côté opposé est adapté un manche qui sert à tenir l'instrument.

Pour faire l'essai, on introduit le lait dans l'entonnoir et l'on écarte les deux verres jusqu'à ce que le liquide entré dans la lunette rende invisible la flamme d'une bougie située à un mètre de distance. L'écartement est indiqué par une graduation gravée dans le sens de la longueur du tube intérieur, et dont le 0 correspond au contact des deux verres. Cet essai est fondé sur la supposition que l'opacité du lait est proportionnelle à la quantité de matière grasse que le lait tient en suspension ; mais cette opacité tient également à la présence de la caséine et probablement aussi au diamètre des globules graisseux. La qualité que l'on veut apprécier par cet essai se rattachant donc à des causes de nature variable, les appréciations ne peuvent avoir aucun caractère de précision.

Il faut le reconnaître, jusqu'à présent on ne possède aucun moyen pratique pour constater avec exactitude et célérité la qualité du lait, et les moyens dont nous venons de parler contribuent plutôt à prévenir la fraude, par la crainte qu'ils inspirent, qu'à la découvrir d'une manière incontestable.

Cependant, si l'on ne dispose pas encore d'un moyen d'essai immédiatement applicable sur les lieux de vente, il n'en est pas moins vrai que les établissements, qui consomment chaque jour de grandes quantités de lait, peuvent non-seulement garantir leurs intérêts vis-à-vis des fournisseurs, mais même rendre la fraude à jamais impossible.

Si, en effet, les administrateurs se préoccupaient non de la quantité d'eau ajoutée, mais de la matière nutritive contenue dans le lait, il est évident que la valeur réelle de ce produit ne se rattacherait désormais qu'à son titre. Si l'on avait donc un procédé assez expéditif pour doser la quantité de caséum (mélange de beurre et de caséine) contenu dans un lait donné, on apprécierait la quantité de ce lait avec une précision que n'atteindront jamais ni le lactodensimètre, ni le galactomètre, ni le lactoscope. M. Doyère a trouvé ce procédé.

d. Procédé de M. Doyère. D'après les indications de ce savant,

on commence par faire deux filtres égaux en poids, très-petits, taillés dans la même feuille de papier sans colle.

On prend avec un tube gradué 10 grammes de lait, qu'on verse dans un verre; on ajoute 40 grammes d'eau, puis une quantité d'acide acétique (4 à 5 gouttes) suffisante pour déterminer la coagulation : on jette le liquide sur un des filtres, et dès que la filtration, qui s'effectue en quelques minutes, est terminée, on déroule le filtre de manière à ne plus le laisser que plié en deux; ensuite on l'introduit dans l'autre filtre sec et plié de même, et on les place tous les deux entre deux feuilles de papier joseph, où on les dessèche en posant la main dessus et comprimant avec force; quand ils ne mouillent plus le papier joseph, on sépare les deux filtres également humides et on les transporte sur les deux plateaux de la même balance : la différence de poids indique la quantité de caséum contenue dans le lait soumis à l'expérience.

Ce procédé, qui, soit dit en passant, pourrait être d'une grande utilité pour l'art de la fromagerie, acquerrait une très-grande importance si l'on y introduisait deux déterminations qui feraient connaître séparément le beurre et la caséine, c'est-à-dire les deux principes qui font la richesse du lait. Ces deux déterminations sont celles de la densité du lait et de la densité du petit-lait : un aréomètre sert à cet objet, et on prépare le petit-lait en versant 2 grammes d'acide acétique (densité = 1,03) sur 100 grammes du même lait que les 10 grammes qui ont servi à la détermination du caséum.

Par la formule suivante, dont M. Doyère explique l'origine, on parvient à la connaissance du beurre et de la caséine :

$$X = 0,4\,S - 5,4\,(D - D')$$

$$X' = \frac{S - X}{3}$$

S = poids du caséum rapporté à 1 gramme de lait.
D = densité du lait.
D' = densité du sérum.
X = beurre.
X' = caséine.

M. Doyère lui-même fait observer que ce procédé n'a et ne peut avoir qu'une précision relative au plus ou moins d'habitude et d'habileté de celui qui comprime les filtres entre les feuilles de papier joseph, et que, si l'on voulait des résultats d'une grande exactitude, il faudrait dessécher le résidu obtenu sur le filtre et employer les formules suivantes :

$$X = \frac{2}{3} S - 3 (D - D') = \text{beurre.}$$
$$X' = \frac{1}{3} S + 3 (D - D') = \text{caséine.}$$

e. Lactobutyromètre de M. Marchand. Un procédé rapide pour la détermination du beurre a été proposé par M. Marchand dans le but de parvenir à la connaissance de la valeur vénale du lait et de constater si cette substance a été écrémée, ou falsifiée avec de l'eau. Le lactobutyromètre consiste en un tube fermé à l'une de ses extrémités, et divisé en trois capacités égales, qui peuvent être chacune de 10 à 15^{cc}; la troisième, ou la plus rapprochée de l'ouverture, est divisée, pour les trois dixièmes supérieurs, en dix parties ou centièmes qui constituent les degrés de l'instrument. On remplit la première capacité de lait à essayer mêlé d'une goutte de soude caustique liquide à 36° ; on agite et on remplit la deuxième capacité avec de l'éther ; on agite de nouveau, et on remplit enfin la troisième capacité avec de l'alcool à 86 ou 90° centésimaux. On mélange de nouveau toute la masse, et l'on plonge l'instrument, fermé par un bouchon, dans un bain-marie chauffé à 43°; bientôt la matière grasse du lait se rassemble à la surface du liquide, en entraînant un peu d'éther, et on lit les degrés ou divisions qu'elle occupe. Chaque degré correspond à 2 gr. 33 centigr. de beurre par litre de lait, et à la somme des degrés il faut ajouter 12 gr. 60 centig. M. Marchand a dressé une instruction, sur l'emploi du *lactobutyromètre*, qu'on trouve chez MM. Clech et Deroche, rue de l'Ancienne-Comédie, 10, à Paris; et chez M. Chevalier, opticien, 158, au Palais-Royal.

1193. **Analyse complète du lait par le procédé de M. Doyère.** — Les procédés qui servent à l'analyse complète du lait sont moins faciles et moins prompts. Comme cette substance est la principale nourriture des enfants et qu'elle occupe une place importante dans l'alimentation générale, on conçoit qu'on se soit préoccupé des moyens de connaître les variations qu'elle peut éprouver.

Nous emprunterons encore à M. Doyère ses procédés analytiques.

a. Détermination du beurre. On verse sur 10 grammes de lait, extrait tout au plus depuis dix à douze heures et n'ayant pas subi l'action de l'air, 40 grammes d'acide acétique étendu de son volume d'eau ; on agite et on verse sur un filtre; on introduit séparément, dans deux capsules pesées, 10 grammes du mélange liquide avant la filtration et 10 grammes du même mélange après

la filtration ; on les dessèche à 110° ou 115° dans une petite étuve[1]: la différence de leurs poids exprime le beurre contenu dans le lait soumis à l'analyse.

Ce procédé est fondé sur la propriété qu'a la caséine de se dissoudre dans un excès d'acide acétique.

b. Détermination de la caséine. On prépare du petit-lait au moyen de $\frac{1}{10}$ d'acide acétique et on en dessèche 10 grammes à 115°; le résidu, rapporté à 1 gramme de lait et soustrait du résidu que laissera une quantité semblable de lait, indiquera la quantité collective de la caséine et du beurre. Comme on connaît déjà ce dernier, on connaît forcément l'autre.

c. Détermination de l'albumine. On verse deux volumes d'alcool à 40° sur un volume de petit-lait et on évapore : le résidu ne diffère de celui qui a été obtenu dans la détermination de la caséine que par de l'albumine de moins ; la différence du poids entre les deux résidus indique donc la quantité de ce dernier principe.

d. Détermination du sucre de lait. Le résidu que l'on a obtenu dans la détermination de l'albumine n'est autre chose que le sucre de lait, plus 2 millièmes de matières salines ; en retranchant cette quantité du poids du résidu, on aura le poids net du sucre de lait. Une même expérience sert donc à déterminer la proportion de ce dernier produit et à la fois celle de l'albumine.

e. Détermination des sels. M. Doyère adopte sans aucune restriction le procédé proposé par M. Boussingault. Ce procédé consiste à placer simplement sur la flamme de la lampe à alcool la capsule en platine dans laquelle on a fait évaporer une quantité connue de lait, et à laisser la calcination se faire spontanément à l'air libre [2].

1 M. Doyère obtient très-aisément cette température, en chauffant avec une petite lampe une étuve à doubles parois, qui renferme, au lieu d'huile, une dissolution faite avec parties égales de chlorure de calcium desséché et d'eau.

2 D'après les expériences de M. Doyère, il paraîtrait que les sels du lait sont dans une proportion presque constante chez une même espèce animale, et dans des proportions très-diverses pour des espèces différentes.

Voici les limites des variations pour les différents laits :

ESPÈCE DE LAIT.	LIMITES où sont comprises les proportions des matières salines.	
Lait de femme	0,0016	0,0023
— d'ânesse	0,0027	0,0035
— de jument	0,0034	0,0047
— de vache	0,0064	0,0088

Par ces moyens et plus souvent par la seule connaissance de la caséine, du beurre et de la densité, M. Doyère a fait un grand nombre d'analyses de différents laits, analyses dont voici le résumé exprimé par des moyennes :

ANALYSES DE DIFFÉRENTES ESPÈCES DE LAIT PAR M. DOYÈRE.

	VACHE.	CHÈVRE.	BREBIS.	LAMA.	ANESSE.	JUMENT.	FEMME.
Beurre	3,20	4,40	7,50	3,10	1,50	0,55	3,80
Caséine	3,00	3,50	4,60	3,00	0,60	0,78	0,34
Albumine....	1,20	1,35	1,70	0,90	1,55	1,40	1,30
Lactose (sucre de lait) ...	4,20	3,10	4,30	5,60	6,40	5,50	7,00
Sels.........	0,70	0,35	0,90	0,80	0,33	0,40	0,18
Eau	87,60	87,30	81,60	86,60	89,63	91,37	87,38
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Comme il est utile de connaître les variations que chaque lait peut présenter dans les proportions de ses principes immédiats, nous réunirons dans le tableau suivant les *maxima* et les *minima* de chacun d'eux pour chaque espèce de lait.

	VACHE.		CHÈVRE.		BREBIS.		LAMA.		ANESSE.		JUMENT.		FEMME.	
	Max.	Min.	Max.	Min.	Max	Min.	Max.	Min.	Max	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.
Beurre....	5,40	1,45	5,10	3,13	....	....	....	....	1,72	0,30	1,70	0,05	7,60	0,50
Caséine...	4,30	1,90	4,00	2.00	....	....	....	....	0 85	0,10	1,00	0,35	0,85	0,00
Albumine.	1,50	1,09	3,35	0,50	....	....	....	....	2,05	0,92	1,90	1,17	1,90	0,60
Lactose...	5,25	3,90	3,90	2,70	....	....	....	....	7,30	5,90	6,70	3,10	8,20	5,90
Sels......	0,88	0,65	0,40	0,30	....	....	....	....	0,35	0,27	0,47	0,36	0,23	0,16

Il résulte de ce tableau que le lait de la brebis est le plus riche en beurre et en matières azotées ; par conséquent, c'est celui qui contient le plus de matières alimentaires.

On remarquera aussi que le lait de la femme ne renferme que peu de caséine. D'après M. Doyère, il faut attribuer à cette circonstance la prétendue difficulté que l'on rencontre lorsqu'on veut faire coaguler cette espèce de lait. En effet, s'il ne renferme presque pas de caséine, il est évident que lorsqu'on y versera de l'acide acétique ou de la présure, etc., etc., son épaississement

sera très-peu sensible. Cependant, du lait de femme, auquel on aurait ajouté un peu d'acide acétique, passe très-limpide à travers le papier, surtout si celui-ci est à plusieurs doubles.

On voit, par ces analyses, qu'il n'est pas possible de faire avec du lait de vache quelque chose qui ressemble à du lait de femme, et lors même qu'on ajouterait de l'eau au premier de ces deux laits, il ne resterait pas moins relativement très-riche en caséine, substance dont l'action sur les organes de la digestion doit être très-différente de celle qu'exerce l'albumine. En effet, la caséine se coagule instantanément par l'action de très-faibles proportions de tous les acides qu'elle rencontre dans l'économie, et elle ne se redissout que par un grand excès de ces mêmes acides ; l'albumine, au contraire, n'est coagulable ni par les acides, ni par les sucs propres que sécrète l'estomac ; il en résulte que la première de ces deux substances doit être plus difficile à digérer que la seconde, ce qui, du reste, est confirmé par l'expérience de tous les jours.

C'est donc méconnaître les vues de la nature que de faire ingérer aux enfants, dès les premiers jours de leur naissance, des *bouillies* préparées avec du lait ordinaire et des farines : ces matières ne peuvent que fatiguer leur faible estomac et altérer plus ou moins profondément leur santé.

Le lait qui offre avec celui de la femme la plus grande ressemblance est le lait d'ânesse ; tous les deux renferment très-peu de caséine et de fortes quantités de lactose ; voilà peut-être le secret de leur influence salutaire dans certaines maladies. M. Doyère observe qu'on rendrait ces deux laits presque identiques, si l'on n'administrait aux malades que le lait d'ânesse provenant de la seconde moitié ou du troisième tiers d'une traite : de cette manière, ce lait deviendrait riche en beurre, car on sait que le lait qui sort le dernier de la mamelle renferme toujours le plus de matière grasse ; or, la seule différence qui sépare le lait de femme du lait d'ânesse est précisément la proportion du beurre ; efface-t-on cette différence, en introduisant un peu de cette substance dans le lait d'ânesse, on ne pourra plus le distinguer de celui de la femme [1].

[1] M. Doyère, après avoir fait remarquer que si le lait de femme est un des laits les plus riches en beurre il est aussi un de ceux où ce principe offre les plus grands écarts, cite l'exemple d'une nourrice de 45 ans, dont le lait, dans les conditions normales, renfermait en moyenne 7,5 p. 0/0 de beurre, et n'en renfermait plus que 5 p. 0/0 sous un régime misérable, et 4 p. 0/0 lorsque, en se nourrissant bien, elle sortait des bornes de la tempérance.

1194. **Altérations du lait.** — Le lait de vache présente parfois, au bout de plusieurs jours, une modification dans sa couleur. Tantôt il devient bleu, tantôt il devient jaune. Dans le lait bleu, M. Fuchs a observé le *vibrio cyanogenus*, et dans le second le *vibrio xanthogenus*, infusoires incolores qui jouissent de la singulière propriété de communiquer à toute espèce de lait, l'un une teinte bleue, l'autre une teinte jaune. Leur apparition paraît tenir à un état particulier du lait; car dans une même étable et avec le même régime, certaines vaches seulement donnent un lait où le phénomène se manifeste. On a cru observer que l'emploi du sel marin prévient ces accidents.

Les vaches sont sujettes à une maladie connue sous le nom de *cocotte*. Leur lait est alors moins fluide; examiné au microscope, il présente toujours des globules agglutinés, mûriformes, muqueux ou purulents; traité par l'ammoniaque, il devient visqueux; enfin, il entre promptement en putréfaction.

D'après les analyses de M. Simon, la différence la plus remarquable que l'on trouve, sous le rapport de la composition, entre le lait ordinaire et le lait d'une vache malade de cocotte, consiste en ce que ce dernier renferme très-peu de lactose. Au reste, on n'a jamais observé que l'usage d'un pareil lait ait occasionné des inconvénients.

Le lait provenant des vaches affectées d'une certaine maladie des sabots a été le sujet de recherches de la part de M. Herberger. Ce savant a trouvé que, dans la première phase de la maladie, le lait reste alcalin, mais la présure le coagule incomplétement et les globules butyreux tendent à se rassembler. Dans la deuxième phase, il continue à mal réagir à l'action coagulante de la présure, il est visqueux et a une odeur et une saveur putrides et désagréables.

PRINCIPES IMMÉDIATS DU LAIT

Nous venons de considérer le lait dans son ensemble, nous allons l'examiner sous le rapport de ses principes immédiats.

On sait que le lait se compose essentiellement de lactose, de beurre, d'albumine et de caséine. Les trois premières substances nous sont connues (774-977-1166); quant à la dernière, nous n'avons guère fait que l'entrevoir, lorsque nous nous sommes occupés des principes protéiques de la graine : nous en ferons aujourd'hui le sujet d'une étude plus approfondie.

CASÉINE.

$C^{48}H^{36}Az^{6}O^{6} = 444$ ou 5550.

1195. **Préparation et propriétés de la caséine.** — Le précipité que les acides déterminent dans le lait est de la *caséine* rendue impure par son association avec le beurre et avec une certaine portion de l'acide précipitant.

On purifie la *caséine* brute par le procédé suivant, que l'on doit à M. Rochleder. On pétrit à plusieurs reprises dans l'eau pure la caséine précipitée du lait chaud par l'acide sulfurique, puis on la traite à froid par une dissolution concentrée de carbonate de soude, jusqu'à ce que la masse prenne l'aspect d'une liqueur trouble et sirupeuse. Cette dissolution est abandonnée à une température de 20° pour que le beurre vienne se réunir à la surface. On retire avec un siphon le liquide qui se trouve sous la couche butyreuse et l'on y verse de l'acide sulfurique étendu. On fait bouillir le nouveau précipité avec de l'eau qui en dissout une partie, et qu'elle abandonne si l'on y verse un peu de carbonate de soude. On réunit la caséine sur un filtre, on la lave, on la sèche, et enfin on la traite successivement avec de l'alcool et de l'éther pour lui enlever le reste des matières grasses [1].

La caséine ainsi préparée est une substance blanche, pulvérulente, inodore, sans saveur, à peine soluble dans l'eau, et rougissant le papier bleu de tournesol. Cette dernière propriété explique comment la caséine fait disparaître la réaction alcaline des phosphates et des carbonates de soude et de potasse. Il est à remarquer que, malgré sa nature acide, la caséine ne déplace pas à froid l'acide carbonique, même celui des bicarbonates.

Nous savons déjà que la composition centésimale de la caséine est la même que celle de l'albumine.

Lorsqu'on évapore une dissolution de caséine obtenue à l'aide d'un acide ou d'un alcali, il se forme à la surface du liquide une pellicule blanche dont la composition n'est pas bien connue. C'est cette même pellicule qui apparaît à la surface du lait quand on le chauffe, et qu'on désigne sous le nom de *frangipane*.

La caséine se dissout facilement dans les alcalis caustiques ou carbonatés; elle est précipitée de ses dissolutions par tous les acides, à l'exception des acides carbonique, phosphorique et

[1] Il est évident que la caséine préparée par ce procédé doit contenir un peu d'albumine.

pyrophosphorique. Digérée à chaud dans la potasse caustique, elle se transforme en *protéine :* bouillie avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle produit une dissolution bleue. Ces deux dernières réactions sont communes à tous les corps albuminoïdes.

Abandonnée à elle-même, la caséine s'altère et donne naissance à plusieurs produits de putréfaction, parmi lesquels on trouve la *leucine* (*aposépédine, oxyde caséique* = $C^{12}H^{12}AzO^{4}$). Cette substance, dont le tissu pancréatique est assez riche, se présente sous forme de paillettes blanches solubles dans l'eau et l'alcool. Son insolubilité dans l'éther sert à la distinguer de la cholestérine avec laquelle on pourrait la confondre.

D'après ce qui précède, il est évident que la caséine, qui est presque complétement insoluble dans l'eau, n'est en grande partie dissoute dans le lait qu'à la faveur d'un alcali : en grande partie, disons-nous, car une certaine portion n'y est que suspendue et forme émulsion. Le lait filtré n'est point limpide, et cependant, d'après M. Doyère, on n'y trouve pas de globules butyreux. L'aspect émulsif du lait filtré ne tient donc pas seulement à la présence de la matière grasse, mais encore à celle de la caséine.

Par sa nature azotée, la caséine joue un rôle considérable dans l'alimentation. C'est par elle et par l'albumine que le lait fournit aux tissus animaux les éléments nécessaires pour se développer, comme il fournit, par ses sels [1], à la charpente osseuse les moyens d'augmenter de volume, et à l'économie générale, par son beurre et son sucre, une partie de la chaleur indispensable à la vie.

A côté des services que rend la caséine, sous la forme de lait, comme substance alimentaire, il en est d'autres plus modestes, mais fort intéressants encore pour le chimiste : telle est la part qu'elle prend, dans les laboratoires, à la préparation de l'*acide lactique*.

[1] Sels minéraux contenus dans le lait :

Phosphates...... { de soude. / de magnésie. / de chaux. / de peroxyde de fer.

Chlorures....... { de potassium. / de sodium.

Soude combinée avec la caséine.

Nous terminerons l'histoire chimique de la caséine en parlant de cet acide.

ACIDE LACTIQUE.

$C^6H^6O^6 = 90$ ou 1125.

1196. **Préparation de l'acide lactique.** — *a. Par le procédé de MM. Pelouze et Gélis.* On prépare de grandes quantités d'*acide lactique*, en dissolvant 3 kilogrammes de sucre et 15 grammes d'acide tartrique dans 13 kilogrammes d'eau bouillante, puis on ajoute à la dissolution 1,500 grammes de craie et de fromage putréfié délayé dans du lait caillé ; ce mélange, exposé à une température de 30° à 35° et agité de temps en temps, se solidifie presque en entier au bout de huit à dix jours : alors on le fait bouillir pendant une demi-heure avec 10 litres d'eau, auxquels on a ajouté 15 grammes de chaux vive ; on filtre le liquide, on l'évapore à consistance de sirop et on l'abandonne à lui-même : au bout de quelque temps, il se forme du lactate de chaux cristallisé ; on dissout ce sel dans deux fois et demie son poids d'eau bouillante, et on ajoute à la dissolution 100 grammes d'acide sulfurique étendu de son poids d'eau. De cette manière, toute la chaux se dépose sous forme de sulfate, et l'*acide lactique* devient libre ; on filtre la liqueur acide et on la fait bouillir avec du carbonate de zinc pour qu'il se forme du sulfate et du lactate de ce métal : ce dernier sel se dépose en partie par le refroidissement et en partie par l'évaporation des eaux mères.

Le lactate de zinc, purifié par une seconde cristallisation et soumis à l'action du gaz sulfhydrique, donne l'*acide lactique pur*.

Par ce procédé on peut encore obtenir beaucoup d'*acide butyrique*, car la matière qui est restée sur le filtre, et de laquelle on a extrait d'abord le lactate de chaux, donne de cet acide, si on l'expose de nouveau à la température de 35°. En effet, peu à peu elle entre en fermentation et se liquéfie ; au bout de cinq à six semaines, tout phénomène cesse et la transformation est complète : alors, on étend la liqueur avec son poids d'eau et l'on y ajoute 4 kilogrammes de carbonate de soude ; la chaux se précipite à l'état de carbonate, et le liquide ne renferme plus que du butyrate de soude ; on filtre, on évapore la liqueur filtrée jusqu'à ce que son volume soit réduit à 4 litres ; on y ajoute ensuite 3 kilogrammes d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau : la masse se sépare en deux couches, dont la supérieure est for-

mée d'acide butyrique; on l'enlève, on la met en contact avec du chlorure de calcium, puis on la distille. En opérant ainsi, on peut obtenir environ 1 kilogramme d'*acide butyrique pur.*

b. Par le procédé de MM. Boutron et Frémy. Le procédé de préparation de l'acide lactique que MM. Boutron et Frémy ont proposé pour préparer l'acide lactique est beaucoup moins repoussant que le précédent. On fait fermenter à 25° ou à 30° un mélange de 2 litres de lait écrémé, de 250 grammes de glucose ou d'amidon et de 200 grammes de craie.

Il se forme ainsi de l'acide lactique, que la craie sature au fur et à mesure qu'il se produit. Dix à douze jours suffisent pour que la fermentation soit terminée. La liqueur, évaporée à consistance sirupeuse, laisse déposer, au bout de quelque temps, du lactate de chaux cristallisé.

1197. **Propriétés, constitution et usage de l'acide lactique.** — L'*acide lactique* ne cristallise jamais; amené à son plus grand état de concentration dans le vide, il se présente sous la forme d'un liquide sirupeux incolore, doué d'une grande acidité, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; sa densité est de 1,22.

Vers 150°, il perd de l'eau et se transforme en une substance amorphe d'une amertume excessive, presque insoluble dans l'eau, très-soluble, au contraire, dans l'alcool et l'éther, et que l'on appelle, à tort peut-être, *acide lactique anhydre* ($C^{12}H^{10}O^{10}$). A 250°, ce prétendu acide lactique anhydre perd encore de l'eau et passe à l'état de véritable *anhydride lactique* ($C^{12}H^{8}O^{8}$), corps cristallisable dans l'alcool bouillant en tables rhomboïdales incolores, inodores, fusibles vers 107°, entrant en ébullition à 250° sans se décomposer, donnant naissance à une amide (la lactamide) dès qu'elles sont mises en contact avec du gaz ammoniac sec, et passant de nouveau à l'état d'acide lactique normal sous l'action prolongée de l'eau.

Versé en petite quantité dans le lait, l'acide lactique en détermine la coagulation. Cet acide est très-répandu dans l'économie animale. On le trouve à l'état libre ou combiné dans les muscles, dans le sang, l'urine, le suc gastrique, le jaune d'œuf; on le trouve aussi dans presque tous les sucs végétaux, où le plus souvent il ne préexiste pas; mais il y est introduit à la suite de la fermentation lactique des principes sucrés de ces mêmes sucs, déterminée par les principes albuminoïdes qui les accompagnent. Cependant, on trouve l'acide lactique dans certaines

plantes vivantes, telles que la ciguë et le *solanum dulcamara* (Wittstein); d'ailleurs, nous savons que les alcaloïdes de la fève de saint Ignace et de la noix vomique sont à l'état de lactates.

En parlant du glycol (950 et 950 *ter*), nous avons déjà vu incidemment quelle est la provenance et la constitution de l'acide lactique. Répétons donc que le *propylglycol* se convertissant, par l'oxydation, en acide lactique, cet acide doit être nécessairement un acide biatomique, et que sa véritable formule est représentée par

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} 4O$$

formule qui rappelle celle du propylglycol avant son oxydation :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^6 \\ H^2 \end{matrix}\right\} 4O}_{\text{Propylglycol.}}$$

En effet, si l'on remplace dans le propylglycol 2 molécules d'hydrogène par 2 molécules d'oxygène, on a l'acide lactique.

Au surplus, M. Wurtz, étant parvenu à obtenir l'éther lactique, et l'ayant analysé, n'a pu assigner à ce composé que la formule qui correspond à celle d'un éther dérivé d'un acide biatomique :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^4\ O^2 \\ (C^4H^5)^2 \end{matrix}\right\} 4O}_{\text{Éther lactique.}}$$

En somme, l'acide lactique fait partie de cette série d'acides qui représentent le premier degré d'oxydation des glycols et qui, dans l'ordre des métamorphoses, se trouvent être intermédiaires entre les glycols et les acides dont l'acide oxalique est le type.

Une fois déterminée la constitution de l'acide lactique, il est facile de formuler les dérivés de ce composé. Ainsi :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4O^2 \\ C^6H^4O^2 \end{matrix}\right\} 4O = \text{Anhydride lactique ou lactide.}$$

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4O^2,H^2Az \\ H \end{matrix}\right\} 2O = \text{Acide lactamique.}$$

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4O^2,H^2Az \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} 2O = \text{Éther lactamique ou lactaméthane.}$$

etc. etc.

M. Lautemann est parvenu à obtenir de l'acide propionique ($C^6H^6O^4$) en désoxydant l'acide lactique, comme MM. Friedel et Machuca sont parvenus à préparer de l'acide lactique en oxydant l'acide propionique modifié préalablement par le brome, ce qui montre la grande relation qui existe entre ces deux acides, relation qui a fait croire à M. Kolbe que l'acide lactique n'est pas un acide bibasique, et à M. Wurtz qu'il est monobasique, mais diatomique.

Ainsi donc *atomicité* exprime la complication moléculaire d'un corps, ou l'état de condensation du type auquel on le rapporte, tandis que la *basicité* exprime la capacité de saturation d'un acide. L'acide lactique est un acide diatomique, car il dérive d'un alcool diatomique, et il n'est bibasique qu'exceptionnellement, puisque d'ordinaire il ne sature qu'un atome de base.

La principale application de l'acide lactique consiste dans la préparation des lactates, dont plusieurs sont employés en médecine : le *lactate de protoxyde de fer*, entre autres, est d'un usage assez fréquent pour combattre la chlorose. On prépare ce sel en versant de l'alcool dans un mélange formé de deux dissolutions, dont une de lactate d'ammoniaque, l'autre de protochlorure de fer. On peut aussi le préparer en faisant digérer de la limaille de fer dans de l'acide lactique, ou bien en décomposant le lactate de baryte par le protosulfate de fer : après avoir séparé le sulfate de baryte, on verse de l'alcool dans la liqueur : le lactate de fer se dépose sous forme d'aiguilles jaunes.

Les lactates alcalins sont très-déliquescents et difficilement cristallisables ; les autres lactates cristallisent facilement et sont tous hydratés, même celui d'argent.

Comme l'acide lactique dissout le phosphate de chaux, on a cherché à utiliser cette propriété pour dissoudre certains calculs de la vessie.

RÉSUMÉ.

1189. Le lait est formé d'eau, de caséine, d'albumine, de lactose, de sels et de matières grasses en proportions diverses et variables. Abandonné à lui-même, il fermente, et, selon les circonstances, il peut subir successivement plusieurs fermentations, telles que la lactique, l'alcoolique et l'acétique.

La plupart des sels métalliques, les acides, l'alcool, le tannin, certaines plantes, et notamment la *présure*, coagulent le lait.

1190. Le lait additionné de sucre et réduit, par l'évaporation, à l'état d'extrait, peut être conservé par la méthode d'Appert. On peut encore le

conserver, en y condensant plusieurs fois son volume d'acide carbonique, ou en le privant d'air d'une manière absolue.

1191. Le lait sécrété par les glandes mammaires, quelques jours avant et après le part, s'appelle *colostrum*, et il diffère essentiellement du lait en ce qu'il ne contient pas de caséine et en ce que l'ammoniaque le rend filant.

1192 et **1193**. La fraude la plus fréquente à laquelle on soumet le lait est celle d'y mettre de l'eau ou de lui enlever du beurre. On constate cette fraude au moyen d'aréomètres spéciaux, soit à l'aide du lactoscope soit en déterminant par l'analyse la quantité de ses principes immédiats.

1194. Le lait est quelquefois bleu ou jaune, à cause d'une grande multitude d'infusoires colorants qui se développent dans sa masse.

Lorsqu'il a été sécrété sous l'influence d'une maladie appelée *cocotte,* il perd une partie de sa fluidité, devient filant par l'action de l'ammoniaque, très pauvre en lactose, et se putréfie facilement.

Sécrété pendant une certaine maladie des sabots, il est moins prompt à se coaguler et il acquiert une odeur putride.

1195 La *caséine* ($C^{48}H^{36}Az^{6}O^{6}$) extraite du lait ordinaire n'est pure qu'après avoir été dissoute à froid dans le carbonate de soude, précipitée par l'acide sulfurique, et traitée successivement par l'alcool et l'éther.

La caséine est incolore, inodore, légèrement acide, presque insoluble dans l'eau, et soluble dans les liqueurs alcalines. Sous l'action de la potasse concentrée, elle se transforme en *protéine,* et par l'ébullition elle se dissout dans l'acide chlorhydrique qu'elle colore en bleu.

En se putréfiant elle engendre de la *leucine* ($C^{12}H^{13}AzO^{4}$).

1196 et **1197**. Le lait auquel on aura ajouté du sucre fermente, s'il est abandonné à lui-même, et engendre de l'acide *lactique* ($C^{6}H^{6}O^{6}$). Tout le sucre qu'il contient se transformera en cet acide, si l'on sature souvent la masse en fermentation par de la craie. Pour isoler l'acide lactique, on fait passer le lactate de chaux brut à l'état de lactate de zinc, et puis on décompose ce dernier sel par de l'hydrogène sulfuré ; ou bien on décompose le lactate de chaux par de l'acide sulfurique et on en sépare l'acide lactique au moyen de l'alcool, qui ne dissout pas le sulfate de chaux.

L'acide lactique est incristallisable. A 150°, il commence à perdre de l'eau, à 250° il devient anhydre (lactide $= C^{12}H^{8}O^{8}$). Dans cet état il passe à l'état de *lactamide* dès qu'on le met en contact avec du gaz ammoniac sec.

L'acide lactique est diatomique et exceptionnellement bibasique ; il dérive du propylglycol par oxydation. Il est employé en médecine principalement sous la forme de lactate de fer.

LXXIXᵉ LEÇON

FABRICATION DU BEURRE ET DU FROMAGE

SOMMAIRE. — BARATTAGE. — 1198. Les *barattes* peuvent être divisées en deux groupes. Leur emploi. — 1199. Principales conditions à remplir pour la bonne fabrication du *beurre*. — 1200. Caractères du bon beurre. Causes probables de son infériorité. — 1201. Conservation du beurre. — FABRICATION DU FROMAGE. — 1202. Marche générale de la fabrication du fromage. — 1203. *Fromage de Neufchâtel*, type des fromages mous et frais. — 1204. *Fromage de Brie*, type des fromages mous et salés. — 1205. *Fromage d'Édam* (de Hollande), type des fromages à pâte ferme et pressée. — 1206. *Fromage de Gruyère*, type des fromages cuits à pâte plus ou moins dure et pressée. — 1207. Fromages fabriqués avec du lait provenant de différents animaux. *Fromage de Roquefort*. — 1208. Altérations du fromage. — RÉSUMÉ.

BARATTAGE.

1198. **Les barattes peuvent être divisées en deux groupes. Leur emploi.** — On sait qu'on ne peut pas enlever au lait normal son principe gras par la simple action de l'éther. On n'y parvient qu'après avoir ajouté au lait quelques gouttes d'acide acétique concentré et après avoir porté le mélange à l'ébullition. Ce fait semblerait prouver que les globules graisseux du lait ne flottent pas entièrement libres dans la masse liquide, comme cela a lieu dans les émulsions, et qu'ils sont enfermés dans une membrane probablement analogue à celle des tissus adipeux.

Voici cependant de quelle manière MM. Robin et Verdeil s'expriment à cet égard dans leur *Traité de chimie anatomique et physiologique* :

« Ces globules (*du beurre*) sont demi-solides, ou presque solides « dans le lait de vache... C'est à cette consistance qu'ils doivent « la propriété de ne pas se fondre les uns avec les autres quand « ils se touchent, et non à l'existence d'une prétendue paroi qui « n'existe pas... ce qui montre encore l'absence de cette enve- « loppe, c'est que, dans le lait de vache bouillant, les globules, « devenus liquides par la chaleur, reprennent leur sphéricité « comme des gouttes de liquide, et de plus ils se réunissent avec « la plus grande facilité, spontanément pendant l'ébullition, en

« grandes gouttes, et peuvent atteindre depuis 0mm,030 jusqu'à « 0mm,200 en diamètre. »

D'après ces observateurs, les globules graisseux du lait ne seraient donc pas revêtus d'une enveloppe et ils ne constitueraient le *beurre* que lorsqu'ils sont soudés entre eux. Quoi qu'il en soit, on les soude ordinairement par une opération que l'on appelle le *barattage* et que l'on exécute au moyen d'un instrument qui porte le nom de *baratte*.

Les *barattes* ont des formes qui varient suivant les contrées et la quantité du beurre qu'elles doivent fournir. En général, elles sont en bois et ont l'aspect d'un baril ou tonneau ; quelquefois elles ressemblent à un cône tronqué, quelquefois à une pyramide quadrangulaire, souvent à un cylindre.

Il serait trop long de parler de toutes ces différentes barattes ; nous dirons seulement qu'elles peuvent être divisées en deux groupes.

Au premier appartiennent toutes celles qui restent immobiles pendant la fabrication du beurre : la *baratte ordinaire*, qu'on trouve dans toutes les petites exploitations, en est un exemple.

Le second groupe comprend celles qui tournent avec leur axe. La *baratte normande*, qui est si répandue, appartient à ce groupe.

Nous entrerons dans quelques détails sur les deux appareils que nous venons de citer, parce qu'ils sont les plus employés.

La *baratte ordinaire*, qu'on nomme aussi *beurrière, baratte à pompe, serène*, etc., etc., consiste en un vase de tonnellerie fait en chêne, en sapin ou autre bois, de 80 centimètres à 1 mètre de hauteur sur 16, 22, ou 28 centimètres de grosseur, en forme de cône tronqué ou de baril (*fig.* 249).

On peut la fermer avec une rondelle plane AA, ou une sébile de bois percée d'un trou assez grand pour permettre à un bâton BB de 1,66 à 2 mètres de longueur d'y glisser avec facilité.

Ce bâton, qu'on appelle *batte-beurre, baraton* ou *piston*, porte à sa partie inférieure un disque de bois CC peu épais, souvent percé de trous destinés à diviser la crème et à donner passage au lait de beurre. C'est en élevant et en baissant, par un mouvement alternatif, ce piston dans la crème ou dans le lait, qu'on parvient à former le beurre.

La baratte, dont on se sert dans la Normandie, notamment dans le pays de Bray, dans les Pays-Bas et dans plusieurs contrées de l'Allemagne, a la forme d'un baril, ayant en général 1 mètre de longueur sur 82 centimètres de diamètre (*fig.* 250).

Ce baril porte à l'extérieur sur ses deux fonds des croisillons en fer *a*, sur lesquels sont fixées deux manivelles *x*, *x* assez longues

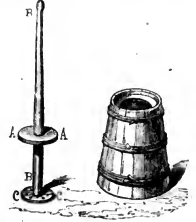


Fig. 249. — Baratte ordinaire bretonne.

pour que plusieurs personnes puissent y travailler ; elles reposent sur les deux hauteurs d'un chevalet. L'intérieur de l'appareil est garni de trois à quatre planchettes BB, de 11 centimètres

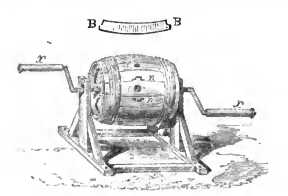


Fig. 250. — Baratte ordinaire normande.

de hauteur, attachées à des douves opposées du baril et distribuées symétriquement dans le sens de la longueur : elles sont destinées à tourmenter la crème et à l'empêcher de rester au fond du baril pendant qu'il tourne. On introduit la crème et on retire le beurre par l'ouverture *c*, que l'on ferme avec un bondon garni d'une

toile très-propre, et par-dessus lequel on passe une cheville de fer qui entre de force dans deux gâches *n*, *n* fixées au baril. Le *petit-lait*, le *baratté*, ou le *babeurre*, sort par le trou *e* qui est garni d'un bouchon de bois.

Pour se servir de cette baratte, on verse la crème par l'ouverture *c*, qu'on referme avec soin; on tourne le baril avec une vitesse de 30 à 35 tours par minute. La plus grande partie du beurre est préparée avec la crème qui se forme à la surface du lait lorsqu'il est abandonné au repos ; il y a peu de beurre qui soit fabriqué directement avec du lait.

1199. **Principales conditions à remplir pour la bonne fabrication du beurre.** — Plusieurs conditions sont nécessaires pour que la crème donne un produit de bonne qualité. Il importe d'abord qu'elle se sépare, autant que possible, à une température de 10° à 12°, d'un lait provenant d'une vache saine qui aurait vêlé depuis quatre mois ; il faut en outre que le lait ne s'aigrisse pas pendant la séparation de la crème ; condition difficile à réaliser, mais que l'on favorise néanmoins, en ajoutant au lait faible quantité de carbonate de soude.

M. Villeroy a observé que, lorsqu'on mêle 1 p. 0/0 de carbonate de soude au lait, toutes les parties butyreuses se séparent rapidement et aussi complétement que possible. Le liquide qui se trouve sous la crème conserve encore pendant plusieurs jours sa fluidité, et à peine peut-on, à l'aide du microscope, y apercevoir quelques petits globules de graisse. Dans les chaleurs de l'été il peut être nécessaire d'employer 1 ½ p. 0/0 de carbonate de soude. Il importe encore que la crème soit fraîche ou jeune lorsqu'on l'introduit dans la baratte ; ce n'est qu'en observant cette règle que la Normandie, la Bretagne, la Hollande, etc., etc., fabriquent des beurres si savoureux et si fins. En général la crème, dans les temps chauds, ne doit pas rester plus de vingt-quatre heures, et en hiver, par une température modérée, plus de deux ou trois jours sans être battue.

L'époque du jour que l'on doit préférer pour le battage de la crème est, pendant l'été, le matin de bonne heure ou le soir, et en hiver, vers le milieu du jour.

La température la plus favorable est de 14 à 16° centigrades. Le beurre obtenu à 20° est mou, spongieux et peu abondant. Il faut dire, toutefois, que pendant le battage la température de la crème s'élève de 2°, et que par conséquent, dans les conditions les plus soignées, le beurre se forme à 18°.

Pour obtenir, en été, la température nécessaire à la bonne préparation du beurre, on introduit dans la baratte 15 à 20 litres d'eau fraîche, qu'on y laisse séjourner une heure, et qu'on retire avant d'y verser la crème. Pendant le battage on plonge la baratte dans l'eau fraîche, ou bien on y applique des linges mouillés, ou l'on y introduit de la glace.

En hiver, et pendant le temps des gelées, on enveloppe la baratte avec une couverture chaude, ou avec un linge trempé dans l'eau tiède ; on ajoute quelquefois à la crème un peu de lait chaud, ou bien l'on plonge la baratte dans l'eau tiède; enfin, on peut approcher la baratte à quelque distance du foyer, ou encore, comme on le pratique à la Prévalaye, y introduire un vase rempli d'eau chaude.

En général les barattes, quelle que soit leur forme, ne doivent jamais contenir au delà de la moitié de leur capacité. Le battage doit se faire par un mouvement modéré, uniforme et non interrompu. Si le mouvement de la crème est irrégulier, le beurre se divise de nouveau dans la portion liquide (*babeurre*, *lait de crème*) ; s'il est violent ou trop accéléré, le beurre acquiert une saveur désagréable, et, surtout pendant l'été, il perd de sa couleur, de son goût et de sa consistance.

On reconnaît que le travail marche bien au son que rend le battage. D'abord dans les barattes ordinaires, ce son est grave, sourd et profond, ensuite il devient fort, sec et plus éclatant ; c'est le signe que le beurre commence à se former. Dans les barattes tournantes, on reconnaît que le beurre se forme au son que rendent les grains ou petites masses qui tombent sur le fond.

Le temps pendant lequel il faut battre la crème varie suivant la saison, la forme de la baratte, et beaucoup d'autres circonstances. En été, dans la baratte ordinaire, il suffit d'une demi-heure à trois quarts d'heure ; en hiver il faut quelquefois plus d'une demi-journée. Dans les barattes, où l'on prépare jusqu'à 50 kil. de beurre à la fois, une heure en été, et plusieurs heures en hiver, sont nécessaires à l'achèvement complet de l'opération.

Il arrive parfois que le beurre ne peut pas se former. On évite cet inconvénient, soit en abaissant ou en élevant la température de la crème, selon la saison, ou bien encore, en introduisant dans la baratte un peu de crème acide, un peu de jus de citron, ou de présure, ou d'eau-de-vie ; quelque chose, en un mot, qui puisse déterminer un commencement de coagulation de la partie caséeuse de la crème.

Cette circonstance a fait dire à des praticiens que, pour obtenir du beurre, il est nécessaire qu'il y ait déjà un commencement d'acidité, et que, si on ne laisse pas aigrir le lait avant de l'écrémer, on doit laisser aigrir la crème avant de la baratter.

Ces affirmations, qui peuvent avoir quelque valeur lorsqu'il s'agit de beurre ordinaire, n'en ont aucune s'il s'agit de beurre de première qualité. La crème provenant d'un lait aigri donnera toujours un beurre inférieur, et le beurre provenant d'une crème acide, outre son infériorité, pour ce qui a rapport aux qualités organoleptiques, se conservera très-peu de temps.

Lorsque le beurre sort de la baratte, il renferme une certaine quantité de ce qu'on appelle *lait de beurre*; l'opération qui a pour but de l'en séparer s'appelle *délaitage.*

On procède généralement au *délaitage* en pétrissant le beurre dans l'eau, et en renouvelant celle-ci jusqu'à ce qu'elle reste limpide et claire. On pétrit généralement avec les mains; mais les plus soigneux pétrissent avec des rouleaux, des cuillers plates ou des battoirs en bois. La chaleur de la main donne toujours au beurre un aspect gras et huileux.

Le délaitage à l'eau peut se faire dans les barattes mêmes, et, sous ce rapport, celles qui tournent ont un avantage marqué, car, pour y opérer un bon délaitage, il suffit d'y introduire de l'eau fraîche, de les faire tourner, et de répéter cette manœuvre jusqu'à trois et quatre fois. En tout cas, il ne faut pas oublier que le beurre trop lavé perd son parfum, et que celui qui doit être consommé frais n'est que plus agréable au goût s'il contient un peu de lait de beurre.

Dans quelques contrées, et spécialement en Bretagne, on pratique le délaitage sans eau. Cette opération consiste à déposer le beurre dans une terrine ou dans un plat, et à le pétrir avec un écrémoir, une cuiller, un bâton ou un rouleau. Bien que ce procédé paraisse très-simple, il exige néanmoins, pour être bien exécuté, beaucoup de dextérité et d'habitude, car le beurre non entièrement délaité se détériore rapidement; trop fatigué, il devient visqueux et gluant.

A la Prévalaye, le beurre, au sortir de la baratte, est coupé en lames très-minces avec une cuiller plate, qu'on trempe souvent dans l'eau pour que le beurre ne s'y attache pas ; on le manie et remanie, avec cette même cuiller, sur des vaisseaux de bois mouillés et comparables à des cônes aplatis. Les beurrières tiennent ces vaisseaux de la main gauche, tandis que, de

la main droite, elles laminent, battent, tournent en tous sens le beurre.

Nous avons dit que tout le beurre n'est pas fabriqué exclusivement avec de la crème. Dans quelques localités on en fait avec du lait frais. Le célèbre beurre de la Prévalaye est préparé par ce dernier procédé ; mais il est cher parce qu'il est moins abondant et qu'il s'altère vite.

Dans quelques parties du nord de l'Allemagne, au sud de Rotterdam, en Belgique, dans plusieurs comtés de la Grande-Bretagne, on fait le beurre en battant la crème et le *caillé*. Mais, toutes choses égales d'ailleurs, le beurre ainsi préparé est toujours de qualité inférieure.

Dans les comtés anglais de Somerset, Cornwall et Devon, on bat la crème bouillie, et, à ce qu'on assure, le beurre est abondant et de bonne qualité.

1200. **Caractères du bon beurre. Causes probables de son infériorité.** — Le beurre bien préparé doit avoir une belle couleur jaune [1], une odeur légèrement aromatique, une saveur douce et délicate, difficile à déterminer, mais toujours agréable. Son aspect doit être mat, sa consistance moyenne, sa pâte fine, se laissant couper nettement en lames minces.

Les causes qui influent sur les qualités du beurre sont si variées, qu'il est difficile de les reconnaître toutes. Celles qui paraissent exercer une influence marquée sont l'état de santé, la nature des vaches, leur nourriture, le climat, la qualité du lait et de la crème, et le mode de fabrication.

Il y a des races de vaches qui paraissent privilégiées pour donner un excellent lait, et par conséquent un excellent beurre. Mais ces mêmes vaches, soit par une altération insensible de leur santé, soit par l'influence de causes qui passent inaperçues, donnent quelquefois des produits inférieurs.

Dans tous les cas, il faut choisir les animaux reconnus pour donner à la fois des produits abondants et délicats et leur prodiguer tous les soins convenables.

1 Telle est la couleur en effet qu'ont les beurres fournis, pendant le printemps, par des vaches en bonne santé, nourries dans de bons pâturages; ce qui n'empêche pas que certains beurres, excellents d'ailleurs, ne soient tout à fait blancs : cela peut dépendre du pays, de la saison, et même des animaux.

L'habitude d'associer à la couleur du beurre l'idée de bonne qualité a obligé les fabricants à recourir à des artifices, lorsque la nature leur fait défaut. Pour jaunir le beurre pâle, on se sert de suc de *fleur de souci*, de décoction de *rocou*, de *jus de carottes*, d'*infusé de safran*, etc., etc.

On a attaché une grande importance à la nature des pâturages, bien qu'on ne soit pas encore parvenu à préciser les espèces de plantes qui conviennent le mieux aux vaches laitières. Il est probable que si certains aliments influent sur le goût de la graisse et de la viande, à plus forte raison ils doivent faire sentir leur action sur le lait. Depuis que le *turneps* est devenu en Angleterre la base de l'alimentation des bestiaux, la détérioration du beurre fabriqué dans cette contrée a été reconnue d'une manière évidente ; d'ailleurs, ne sait-on pas que le beurre de printemps ou de mai, c'est-à-dire de l'époque où les plantes sont encore tendres et juteuses, est le plus savoureux et le plus aromatique de toute l'année ? Toutefois, par le seul fait de la différence d'alimentation, on expliquerait difficilement les différences de qualités de beurre, d'autant plus que toutes les vaches auxquelles on donne la même nourriture ne produisent pas à beaucoup près le même lait.

On croit que les plantes des prairies naturelles, la spergule, les feuilles de maïs, les carottes, constituent la nourriture qui convient le mieux aux vaches laitières. On blâme les feuilles avariées, les fanes de pommes de terre, les oignons, l'ail, les poireaux, les cosses de pois verts, le trèfle blanc, la luzerne, les herbes des prairies artificielles, les renoncules, toutes les plantes âcres et les fourrages avariés.

Dans les environs de Rennes, par exemple, où se fabrique le beurre de la Prévalaye, on a observé que les fleurs de châtaignier, dont les vaches sont très-avides, donnent au lait et au beurre un goût détestable.

Depuis longtemps, on sait que les marrons d'Inde, l'absinthe, les feuilles d'artichaut, le laiteron des Alpes, les feuilles des arbres lorsqu'elles tombent dans l'arrière-saison, donnent au lait une saveur amère ; on sait également que la prêle fluviale lui ôte son goût, etc., etc. Il est évident que des laits de cette nature ne pourront jamais donner de bon beurre.

La bonne qualité du lait est donc une des conditions dont on doit le plus se préoccuper. Enfin, les soins, l'intelligence et la propreté semblent jouer un rôle très-important dans la fabrication du beurre. On voit souvent qu'une métairie qui n'a jamais produit que du beurre médiocre, en a donné d'excellent dès qu'il y est entré une bonne beurrière. On ne fera jamais de bon beurre dans une laiterie malpropre.

On conçoit, du reste, l'importance de la propreté. Le beurre

s'altérant avec une grande facilité, le contact des matières qui favorisent l'action des ferments (telles sont celles de nature animale) ne peut que lui être défavorable. Le plus léger commencement de fermentation suffit pour lui donner ce goût que nous qualifions de rance et qui provient de la mise en liberté d'une faible proportion d'acide butyrique.

Le défaut [1] de la rancidité est irréparable; tous les moyens proposés pour la combattre sont impuissants [2]. Il en est à peu près de même de tous les défauts qui proviennent d'une mauvaise préparation. Comment, en effet, pourrait-on corriger un beurre qui serait amer ou qui aurait un goût désagréable quelconque, quoique non rance? comment améliorerait-on un beurre à goût de fromage ou de graisse, ou qui serait visqueux?

Il importe donc de prévenir ces défauts par une préparation soignée ou par une conservation bien entendue.

1201. Conservation du beurre. — Pour conserver au beurre frais toutes ses qualités pendant quelques jours, il faut le garder dans une glacière et le couvrir d'un linge blanc (de lessive et non de chlore) constamment humide.

En général, les moyens de conservation les plus usités tendent à paralyser l'action du lait de beurre. Ce liquide, contenant de la caséine et de l'albumine, doit nécessairement favoriser le développement des ferments; il est évident que le beurre pourra être conservé si l'on élimine une ou plusieurs conditions indispensables à la fermentation.

Ainsi, ceux qui entassent le beurre dans des pots et qui en couvrent la surface d'une couche de charbon en poudre, le préservent par cela même du contact de l'air, et dès lors le ferment ne peut plus agir. Ceux qui salent le beurre frappent d'impuissance le ferment. Enfin, ceux qui le fondent pour en soustraire toute la partie liquide éloignent les conditions d'existence du ferment et rendent la fermentation impossible.

Les principaux moyens de conservation se réduisent donc à l'élimination de l'air, à la salaison et à la fusion.

[1] Tous les consommateurs de beurre ne trouvent pas que la rancidité soit un défaut. Les gens de la campagne font usage de ce qu'ils appellent le *beurre fort* qui n'est que du beurre rendu rance artificiellement. A cet effet, ceux qui exploitent ce genre d'industrie pétrissent du beurre ordinaire avec une solution de protosulfate de fer.

[2] M. Villeroy prétend refaire le beurre rance en le lavant plusieurs fois avec de l'eau fraîche et pure; ensuite il le pétrit, le presse, le sale et y ajoute 30 grammes de sucre par kilogramme.

Twamley conserve le beurre en réduisant en poudre fine, et en mêlant ensemble 1 partie de sucre, 1 partie de nitre et 2 parties de sel fin. Il ajoute 30 grammes de cette composition à un demi-kilogramme de beurre débarrassé de son petit-lait, il le pétrit attentivement et le met en barils. On dit que le beurre préparé de cette manière n'atteint sa perfection qu'au bout de quinze jours et qu'il peut être conservé pendant plusieurs années.

FABRICATION DU FROMAGE.

Le nom de fromage est appliqué au caillé que certaines opérations ont converti en une substance alimentaire pouvant se conserver pendant un temps plus ou moins long.

Il existe une grande variété de fromages sous le rapport de la consistance, de la saveur, de la pâte et de la durée ; mais ces différences tiennent plutôt aux divers procédés de fabrication qu'à la nature des pâturages et à la diversité des climats. Partout où il y aura de bon lait et de bonne présure, on pourra faire de bon fromage, pourvu que l'on suive certaines règles pratiques. C'est en variant convenablement ces règles que l'on varie les qualités du produit. Ainsi, les nombreuses dénominations appliquées aux fromages indiquent des différences dans les manipulations, et non dans la matière première.

1202. **Marche générale de la fabrication du fremage.** — On porte le lait à 28° ou à 30°, et on y introduit la présure (caillette de veau nouveau-né) : au bout d'une à deux heures, la coagulation est complète. Dès que le caillé est bien pris, on le rompt avec un couteau à trois lames pour le séparer du petit-lait, et lorsque le caillé divisé s'est rassemblé au fond du vase, on le ramasse dans une étamine. Après l'avoir laissé égoutter, on le met sous la presse ou sous une planche chargée de poids ; au bout de quelque temps, on enlève le caillé, on le brise en morceaux ou en particules très-fines, à l'aide d'un moulin spécial ou à l'aide de la main : dans cet état, il est soumis de nouveau à une pression graduée qui dure de douze à vingt-quatre heures.

Dans quelques localités, on échaude le caillé pressé, que nous appellerons désormais *fromage*, en le trempant pendant une à deux heures dans un vase rempli de petit-lait ou d'eau chaude, puis on le remet sous la presse. On se propose ainsi de donner plus de dureté à la croûte.

Quand le fromage est comprimé, on l'entoure d'un linge et on le plonge dans une forte saumure où il reste plusieurs jours, ou bien encore on le frotte et on le recouvre de sel, en ayant soin de le retourner de temps en temps.

Quand on juge que la salaison est terminée, ce qui arrive ordinairement au bout de dix jours, on lave la surface des fromages avec de l'eau chaude ou du petit-lait chaud, et on les place sur une planche pour les sécher.

Les fromages secs sont portés à la cave, où ils séjournent pendant un temps plus ou moins long, pour y subir une espèce de fermentation de laquelle dépendent le goût et les autres qualités propres à chacun d'eux [1].

D'après cette description succincte, on voit que la fabrication du fromage comprend cinq phases distinctes :

1re Coagulation ou formation du caillé ;
2e Division ou rompage du caillé ;
3e Pressage ;
4e Salaison ;
5e Fermentation ou maturation du fromage.

En apportant de légers changements à ces différentes opérations, en agissant sur le lait de différentes espèces d'animaux, ou bien sur des mélanges, on obtient trente-cinq à quarante variétés de fromages, qui peuvent être divisées en quatre catégories :

1re catégorie. Fromages mous et frais ;
2e — Fromages mous et salés ;
3e — Fromages à pâte ferme et pressée ;
4e — Fromages cuits à pâte plus ou moins dure et pressée.

On choisira pour chaque catégorie une des variétés les plus

1 M. Villeroy fait intervenir l'ammoniaque dans la préparation du fromage ; il assure que le produit est le plus agréable au goût et le plus salubre. Voici comment il opère :

Lorsqu'il a salé le fromage bien pressé, il le pétrit en y ajoutant une quantité d'ammoniaque suffisante pour lui enlever la plus grande partie de son acide. Après avoir ainsi traité le fromage, il lui donne la forme voulue au moyen d'un moule, et il le laisse exposé quelque temps à un courant d'air, pour le sécher extérieurement.

L'effet de l'ammoniaque, dit M. Villeroy, est surprenant. A mesure qu'on travaille le fromage, il change d'aspect, prend l'apparence d'une masse butyreuse et a toutes les qualités qu'on peut attendre d'un fromage *sec* : il est d'ailleurs d'une digestion bien plus facile que le fromage *frais*.

connues, dont on décrira brièvement la fabrication, et que l'on considérera comme un type.

1203. **Fromage de Neufchâtel, type des fromages mous et frais.** — A la première catégorie appartient le *fromage de Neufchâtel*, que l'on mange frais à Paris. Pour le préparer, on met environ deux cuillerées de présure dans 8 à 10 litres de lait chaud, auquel on a ajouté la crème fine levée sur le lait du matin ; trois quarts d'heure après, quand le caillé est formé, on le dépose, *sans le rompre*, dans un moule percé de trous et garni d'une toile claire : à mesure que la masse caséeuse s'égoutte, on la retourne avec précaution, et on la change de linge toutes les heures. Lorsqu'on peut la manier sans risquer de la casser, on lui donne la forme cylindrique et on la coupe en petits magdaléons longs de 10 centimètres sur 6 de large, qu'on enveloppe dans du papier Joseph mouillé.

1204. **Fromage de Brie, type des fromages mous et salés.** — Le *fromage de Brie* appartient à la seconde catégorie. Voici comment on le prépare : on ajoute la crème de la traite du soir au lait chaud de la traite du matin, et, avec de l'eau chaude, on amène le mélange à la température de 30° à 36° centigrades ; on y plonge ensuite et on y malaxe un nouet en toile contenant une cuillerée de présure pour 12 litres de lait; lorsque le caillé est formé, on le remue dans le sérum, on le presse dans le fond du vase, et avec les mains on en remplit le moule en comprimant avec force; dès que le caillé est égoutté, on le renverse sur un linge mouillé, on adapte un second linge dans le moule, on y replace le caillé, qu'on enveloppe et qu'on soumet à la presse; au bout d'une demi-heure, le linge est changé et la masse est pressée de nouveau. Cette opération est répétée toutes les deux heures jusqu'au soir.

Au sortir de la presse, on met le caillé dans un baquet peu profond et on le frotte de deux côtés avec du sel fin et sec; on le laisse reposer toute la nuit, et le lendemain il est frotté de nouveau; on le laisse trois jours dans la saumure, puis on le fait sécher, en ayant soin de le retourner et de l'essuyer une fois par jour avec un linge propre et sec.

Le fromage sec, que l'on obtient ainsi, doit être affiné ou pour mieux dire complété. A cet effet, on le place dans un tonneau défoncé, sur un lit de menue paille, et on le recouvre d'un lit de la même paille; on continue la stratification par couches alternes jusqu'au-dessus du tonneau, en ayant soin de finir par la

paille; le tonneau est porté dans un endroit frais, mais sans être humide. En peu de mois, les fromages s'y ressuient, leur pâte s'affine, et ils finissent par couler; c'est le signe d'un commencement de fermentation; alors la pâte se gonfle, fait crever la croûte et s'écoule sous forme d'une bouillie épaisse, d'abord onctueuse, douce et savoureuse, mais qui ne tarde pas à prendre un goût piquant et désagréable à mesure que la fermentation fait des progrès.

1205. **Fromage d'Édam (de Hollande), type des fromages à pâte ferme et pressée.** — La troisième catégorie comprend les célèbres *fromages de Chester*, de *Glocester*, de *Norfolk*, de *Stilton*, etc., etc.; elle comprend aussi le *fromage de Hollande*, dont la consommation dépasse celle des variétés précédentes.

Il y a quatre variétés de fromage de Hollande : première, l'*Édam*; deuxième, le *Stolkshe*; troisième, le *Leyde*; quatrième, le *Graawshe*. Les deux premières sont faites avec du lait non écrémé; la troisième, avec du lait écrémé une fois; la dernière, avec du lait écrémé deux fois. On parlera seulement de la première variété, parce qu'on en fait un très-grand commerce en France.

Pour fabriquer le *fromage d'Édam*, on met le lait en présure aussitôt qu'il a été tiré; quand il est coagulé, on passe la main ou une sébile de bois dans la masse pour diviser le caillé ; on laisse reposer cinq minutes, après quoi l'on recommence l'opération, en laissant encore reposer pendant cinq minutes; le petit-lait est alors enlevé au moyen de la sébile, et le caillé est mis dans des formes de bois ayant un trou au fond ; si le caillé ne pèse que 2 kilogrammes, il y reste de dix à douze jours, et quatorze s'il est d'un poids plus considérable ; on le retourne chaque jour, en saupoudrant sa surface avec 60 grammes de sel pur en gros cristaux; il est ensuite transporté dans une autre forme de la même dimension et dont le fond est percé de quatre trous; ici, il est soumis à une pression d'environ 25 kilogrammes, sous laquelle il reste, selon le volume, de deux à six heures; il est alors enlevé et porté au séchoir, placé sur des tablettes sèches et aérées, où il est retourné tous les jours pendant quatre semaines.

1206. **Fromage de Gruyère, type des fromages cuits à pâte plus ou moins dure et pressée.** — Le *fromage de Gruyère* appartient à la quatrième catégorie : on y trouve aussi le *parmesan*. On fabrique trois espèces de *gruyère* : première, le *fromage*

gras, dans lequel on laisse toute la crème; deuxième, le *mi-gras* qui se fait avec la traite du matin et celle de la veille, dont on a enlevé la crème; troisième, le *maigre*, qui se fabrique tout simplement avec le lait écrémé.

La seconde espèce est celle que l'on trouve le plus fréquemment dans le commerce : elle entre dans les approvisionnements de la marine et des armées. Nous parlerons seulement de sa préparation.

On introduit dans une chaudière la traite du matin, et celle du soir précédent, à laquelle on a enlevé la crème : on chauffe jusqu'à ce que la masse ait pris la température de 25° centigrades, puis on retire la chaudière de dessus le feu, et l'on y jette la présure qu'on mêle en agitant la masse en tous sens; quinze à vingt minutes, suivant la saison, suffisent pour cailler le lait. Quand la coagulation est complète, et que le petit-lait est bien séparé de la partie caséeuse, on enlève la pellicule qui recouvre la surface du liquide.

Après cette opération, on brise avec soin le caillé, en le coupant dans tous les sens avec un tranchant de bois; quand il est réduit en morceaux gros comme des pois, on en achève la division, et on le réduit en pulpe à l'aide du *brassoir* [1]. Pour cela on communique au liquide, à l'aide de cet instrument, un mouvement de tourbillon irrégulier; tout en brassant on replace la chaudière sur le foyer, et, sans cesser le brassage, on conduit le feu de manière que la masse atteigne en vingt à vingt-cinq minutes la température de 33° centigrades; alors on retire la chaudière du feu, et on continue à brasser pendant environ un quart d'heure; quelques minutes après qu'on a cessé de brasser, le caillé se dépose au fond de la chaudière sous forme de gâteau. Par un tour de main difficile à décrire, on fait passer une toile sous le dépôt qu'on retire ainsi du petit-lait pour l'introduire, enveloppé de sa toile, dans les formes appropriées qu'on soumet ensuite à la presse.

Le soin qu'on apporte à l'opération du pressage est, pour ainsi dire, la base de cette fabrication, dont le but est d'obtenir un fromage compacte, d'une pâte rousse, grasse, qui se perce de

[1] Les *brassoirs* ou *moussoirs* sont des instruments qui servent à rompre, à diviser et à rassembler le caillé. Ils sont en général très-simples, et consistent souvent en une branche de sapin dont on a conservé les ramifications à 4 pouces de la tige, dans la moitié de sa longueur. Dans le Milanais, on fait usage d'un bâton de sapin, portant une rondelle à son extrémité.

grands trous. Si le pressage a été négligé, le fromage est blanc, à petits trous, et peu apprécié par les consommateurs.

Le caillé pressé est transporté au magasin où, quelques heures après qu'il y est arrivé, on le saupoudre de sel très-sec et en poudre fine. Ce sel absorbe l'humidité et ne tarde pas à se fondre en gouttelettes.

Pour étendre cette saumure très-également, on frotte la surface et les côtés avec un torchon de laine ; le lendemain, quand toute la saumure a été absorbée, on tourne le fromage, on le charge de sel et on recommence la même opération. La salaison est complète lorsque le fromage cesse d'absorber la saumure, et que sa surface conserve une humidité surabondante : sa couleur devient alors plus intense et sa croûte prend de la consistance.

La fabrication de cette espèce de fromage a lieu spécialement en Suisse, dans le canton de Fribourg, et dans nos départements des Vosges, du Jura et de l'Ain. Elle pourrait être pratiquée dans une foule de localités, si on introduisait l'usage de ces associations connues sous le nom de *laitières banales* ou *fruitières*, dont l'institution en Suisse a tant contribué au développement de la fromagerie.

1207. **Fromages fabriqués avec du lait provenant de différents animaux. Fromage de Roquefort.** — Les variétés de fromage dont nous venons de parler sont toutes fabriquées avec du lait de vache. Mais nous avons dit qu'on fait encore du fromage avec du lait d'autres animaux. Les fromages de Mont-Cenis et de Sassenage sont faits avec un mélange de laits de chèvre, de brebis et de vache. Le fromage du Mont-Dor est préparé avec du lait de chèvre ; le fromage de Montpellier, avec du lait de brebis, et le fromage de Roquefort avec un mélange des deux.

Ce dernier doit son excellente qualité à la disposition naturelle des caves dans lesquelles on le dépose pour l'affiner, et en partie à la méthode usitée dans le pays pour traire les brebis. On exprime le lait avec force, et lorsqu'on ne peut plus en obtenir par la pression, on frappe du revers de la main les mamelles jusqu'à ce qu'on n'obtienne plus rien. Ce mode de traction a nécessairement pour effet de fournir non-seulement une plus grande quantité de lait, mais encore un lait relativement plus riche en principes gras. En effet, tout le lait qu'on extrait d'une mamelle n'y préexiste pas au moment qu'on s'approche de l'animal pour le traire ; la plus forte quantité de la sécrétion laiteuse est

sollicitée par la traction[1]; d'un autre côté, on sait, depuis longtemps, que le dernier lait est toujours plus riche en matière crémeuse.

Les célèbres caves de Roquefort sont adossées à un rocher calcaire qui entoure le village. On aperçoit dans toutes, des fentes dans le rocher par où s'introduit un courant d'air frais qui détermine le froid glacial qu'on y éprouve, et qui fait tout leur mérite; car il n'y a de bonnes caves que là où ces courants sont établis. Le froid qu'ils produisent est tel qu'en été, lorsque le thermomètre extérieur marque à l'ombre 28° à 29°, le thermomètre intérieur est au-dessous de zéro. Du reste, la température de ces caves varie suivant leur exposition, suivant la chaleur extérieure, le vent qui souffle et l'orientation des fentes.

La préparation des fromages de Roquefort n'a rien de spécial; la supériorité du produit est donc indépendante de l'habileté du fabricant et de la nature de la matière première. On pense que cette supériorité est due aux circonstances toutes particulières dans lesquelles la fermentation a lieu ; la marche lente de celle-ci détermine des modifications inconciliables avec une température élevée. Cela semble si vrai que dans les environs de Paris on fabrique du fromage de Roquefort, par cela seul que l'on peut disposer de caves froides.

Quel que soit le procédé de fabrication, on voit que le fromage est, en définitive, du caillé fermenté. Il paraît certain que le fromage renferme plus de substances grasses que le caillé d'où il provient, et il est probable que cette substance grasse est un des produits de la *fermentation de la caséine*. On ne s'éloignera pas trop du vrai en admettant une *fermentation caséeuse*, dont la forme précise et le ferment seraient encore à déterminer.

Voici la composition moyenne de plusieurs fromages commerciaux :

[1] On trouve dans les Mémoires de la Société d'horticulture de Londres un travail qui fournit des renseignements vraiment dignes d'intérêt sur les produits de la vache. Il paraît que la traction du pis de la vache ne suffit pas toujours pour en obtenir du lait, et que l'on ne parvient que par la douceur et de bons traitements à décider ces animaux à se laisser traire, et à donner leur lait en abondance. On les y accoutume peu à peu, en imitant, autant que possible, la succion du veau. Toutes les vachères n'obtiennent pas d'une vache la même quantité et la même qualité de lait, parce que toutes n'emploient pas les mêmes précautions. D'après ce même travail, il paraît que, pour que le lait soit de bonne qualité, il faut traire la vache jusqu'à ce qu'il ne sorte plus de lait du pis, et la traite doit être exécutée trois fois par jour, à des heures régulières et à des intervalles égaux.

NOM DU FROMAGE.	EAU pour 100.	MATIÈRES minérales.	SUBSTANCES azotées.	MATIÈRES grasses.
Fromage de Brie.........	53,99	5,63	15,53	24,83
— de Neufchâtel....	61,87	4.25	14.83	18,74
— de Roquefort	26,53	4.45	32,95	32,31
— de Hollande.....	41,41	6,21	26,65	25,66
— de Gruyère......	32,05	4,79	35,10	28,00
— de Chester......	30,30	4,78	36,14	25,48
— Parmesan........	30,31	7,09	35,62	21,68

1208. **Altérations du fromage.** — Les fromages sont sujets à des altérations, dont une des principales est celle qui provient de l'attaque de certains insectes.

Le ciron (*acarus siro*) dévore les fromages lorsqu'ils sont à demi secs. Ces animaux sont d'autant plus dangereux qu'ils éclosent sous la croûte, puis se répandent dans l'intérieur où ils causent des pertes considérables.

Les larves de la mouche vert-dorée (*musca cæsar*), de la mouche commune (*musca domestica*), de la mouche stercoraire, et surtout de la mouche de la pourriture (*musca putris*), s'introduisent dans les fromages et y font beaucoup de dégâts.

La présence de ces animaux, qui annonce un état avancé de putréfaction, cause beaucoup de répugnance à la plupart des consommateurs; quelques personnes, au contraire, préfèrent le fromage dans cet état, parce qu'il est plus fort, ou d'une saveur plus relevée.

On fait périr tous ces animaux par le vinaigre, la vapeur de soufre en combustion, le chlore et les lavages à l'hypochlorite de chaux.

RÉSUMÉ.

1198. On appelle *baratte* l'instrument à l'aide duquel on fait le beurre. On peut diviser les barattes en deux groupes : les *barattes immobiles*, et les *barattes mobiles*. La baratte ordinaire bretonne appartient au premier groupe; la baratte ordinaire normande appartient au second.

1199. Le *beurre* ne peut être parfait s'il n'est fabriqué à la température de 14 à 16°, avec de bon lait ou de bonne crème régulièrement battus ou agités pendant un temps qui varie suivant les saisons.

L'opération du délaitage a pour effet d'enlever au beurre la plus grande partie du petit-lait qui l'accompagne au sortir de la baratte. On délaite le beurre, en le pétrissant avec de l'eau ou sans eau à l'aide de cuillers ou spatules en bois très-propres.

1200. Le bon beurre doit avoir un aspect mat, une pâte fine, et une odeur légèrement aromatique et agréable. Ses qualités dépendent en grande partie de la nature du lait d'où il provient : si celui-ci est mauvais, le beurre ne peut être que mauvais.

1201. On conserve le beurre, en le soustrayant à l'action de tout ce qui peut jouer à son égard le rôle de ferment. Ainsi, une basse température, le sel, l'abri du contact de l'air, sont autant de préservatifs.

1202 à **1206**. Le *fromage* est la *caséine* du lait ou le *caillé* qui a subi une certaine fermentation. La fabrication du fromage implique cinq opérations distinctes : 1° coagulation du lait; 2° division de la partie coagulée; 3° pressage; 4° salaison; 5° fermentation du caillé. Tous les fromages peuvent être divisés en quatre catégories : 1° fromages mous et frais (Neufchâtel); 2° fromages mous et salés (Brie); 3° fromages à pâte ferme et pressée (Édam, de Hollande); 4° fromages à pâte plus ou moins dure et pressée (Gruyère).

1207. Plusieurs fromages très-estimés sont préparés avec un mélange de laits provenant de différents animaux, tels que chèvres, brebis, etc. Les fromages du Mont-Dor, du Mont-Cenis, de Sassenage, de Montpellier, de Roquefort appartiennent à ce groupe.

1208. Les altérations du fromage sont occasionnées principalement par les insectes, tels que le *ciron* et plusieurs espèces de mouches. On peut les limiter, en tuant les insectes par des fumigations au chlore, ou à l'acide sulfureux, et par des lavages au vinaigre, ou à l'hypochlorite de chaux.

LXXXe LEÇON

SUEUR. — URINE.

SOMMAIRE. — 1209. Propriétés et composition de la *sueur*. — 1210. Composition et propriétés de l'*urine*. — 1211. *Acide urique*, sa préparation, ses propriétés et ses principaux dérivés : (*a*) production de l'*allantoïne*; (*b*) production de l'*alloxane*; (*c*) production de la *murexide*. — 1212. Préparation de l'*acide hippurique*. — 1212 *bis*. Pourquoi l'urine récente du cheval ne contient pas toujours de l'acide hippurique. — 1212 *ter*. Propriétés de l'acide hippurique. — 1213. Principe indigogène de l'urine. — 1214. Phénomènes variés que présente l'urine en vertu des principes divers qu'elle renferme. — RÉSUMÉ.

Toutes les substances ingérées, qui ne concourent pas au développement ou à l'entretien de l'organisme, sont rejetées, sous différentes formes, hors de l'économie, après avoir été profondément modifiées.

La matière des gaz exhalés par les poumons et la peau, ou expulsés de l'estomac et des intestins; la matière de la sueur, de l'urine et des excréments solides, provient sans doute des aliments, mais de cette partie qui est restée sans emploi ou qui, après avoir joué son rôle, est rejetée comme un détritus inutile.

SUEUR.

1209. **Propriétés et composition de la sueur.** — Le liquide que sécrètent les glandes sudorifères et les follicules sébacés, et qu'on nomme *sueur*, est toujours acide et transparent, et si sa limpidité est troublée, cela est dû à la présence de débris épithéliques. Son odeur est quelquefois désagréable, ce qui est dû probablement à la présence de petites quantités d'*acide butyrique*.

Voici la composition de la sueur normale, d'après les analyses de M. Favre :

Eau	9,955,733
Substances grasses	0,137
Urée	8,428
Lactates alcalins	3,171
Sudorates alcalins	15,623
Albuminates alcalins	0,050
Sulfates alcalins	0,115
Chlorure de potassium	2,437
Chlorure de sodium	22,305
Phosphates et débris épithéliques	traces.
	10,007,999

Ainsi, le principe minéral le plus abondant de la sueur est le sel marin, et c'est à peine si l'on y rencontre des traces de phosphates. On a contesté, pendant longtemps, que la sueur renfermât de l'acide lactique et de l'albumine, mais on ne saurait plus en douter maintenant que l'analyse a été faite sur 14 litres de matière. Enfin, la sueur contient de l'*urée* et un acide particulier, l'*acide sudorique* ou *hydrotique*, dont la composition, déterminée d'après l'analyse du sel d'argent, paraît être celle d'un acide monoatomique représenté par la formule :



$$HO,C^{10}H^{8}AzO^{13}$$

Acide sudorique.

A tous ces corps constitutifs de la sueur il faudra ajouter le fer dont la présence a été constatée par MM. Viale et Latini.

Certaines substances, telles que les acides benzoïque, cinnamique et tartrique, ont la propriété de passer dans la sueur, tandis que d'autres, comme la salicine, la quinine, la, lactose n'y passent point.

Avec la sueur, les glandes sudorifères sécrètent de l'azote et de l'acide carbonique dans les proportions approximatives d'un volume du premier gaz et de deux volumes du second. Il paraîtrait que la quantité de sueur sécrétée par la peau est, avec l'exhalation pulmonaire, dans le rapport approximatif de $\frac{1}{11}$. Il paraîtrait aussi qu'un adulte plongé dans un bain de vapeur sécrète environ 25 grammes de sueur par minute.

Quelquefois la sueur pathologique est colorée en bleu par une substance indigogène identique avec celle de l'urine dont on parlera en son lieu.

URINE.

1210. **Composition et propriétés de l'urine.** — L'urine

résulte de l'action des reins sur le sang artériel qui les traverse. Ces organes jouent à l'égard du sang le rôle d'un filtre ; ils l'épurent, en lui enlevant un certain nombre de matériaux qui ne peuvent plus servir à l'économie.

La composition de l'urine normale varie suivant l'espèce et le sexe de l'individu, son alimentation et les circonstances qui l'entourent. On peut se faire une idée approximative de la composition moyenne de l'urine humaine par l'analyse suivante :

COMPOSITION MOYENNE DE L'URINE HUMAINE.

Eau		971,934
Urée		14,102
Acide urique		0,398
Chlorures, sulfates, phosphates	chaux, soude, potasse, magnésie	6,919
Acide lactique Lactate et chlorhydrate d'ammoniaque et de triméthylamine Matières albumineuses, colorantes et extractives		8,647
		1000,000

On croit généralement que l'urine humaine non morbide ne renferme pas d'acide lactique, et qu'il n'y apparaît que lorsque l'oxydation du sang ou l'hématose se trouve entravée, soit par la fièvre, soit par un trouble survenu dans la digestion, ou la respiration, ou la nutrition.

On prétend également que dans l'urine normale et récente on ne trouve jamais de sels ammoniacaux, et qu'ils ne peuvent provenir, lorsqu'il y en a, que de la fermentation qu'aurait subie l'urée, ou d'un état pathologique de l'individu. De leur côté, Brücke et Bence-Jones affirment que l'urine renferme toujours des traces de sucre, et que cette substance doit être considérée comme un des principes normaux de l'urine.

L'urine des mammifères renferme, en général, les mêmes éléments que l'urine de l'homme, à cela près que, dans l'urine des herbivores, on trouve de l'*acide hippurique* au lieu d'*acide urique* [1] : cependant, d'après les observations de M. Lucke, l'urine du lapin est exempte d'acide hippurique, et au contraire l'urine de l'homme en renferme presque toujours des traces. Cette

[1] Le fait est général, mais non sans exception. M. Fownes a trouvé de petites quantités d'acide urique dans l'urine de la vache, et M. Woehler dans celle du veau.

différence se remarque aussi dans l'urine des enfants et dans celles des carnivores soumis à un régime exclusivement végétal. L'urine des animaux inférieurs a des caractères tout particuliers. Chez les *ophidiens*, par exemple, elle est solide et se compose presque entièrement d'acide urique ; celle des *batraciens* ne contient presque pas d'urée. Chez les oiseaux et les poissons, l'urine est expulsée en même temps que les autres excréments.

Puisque l'alimentation influe sur la qualité de l'urine, il faut, pour se faire une idée de la nature normale de cette excrétion, l'étudier lorsqu'elle n'est pas sous l'influence de la digestion. Dans ce cas, l'urine des animaux supérieurs est toujours acide : elle n'est alcaline que dans des conditions morbides ; elle est limpide, a une couleur ambrée, et sa densité moyenne est de 1,018.

Ces caractères changent sous l'influence de la digestion. L'urine des carnivores se maintient acide et transparente ; celle des herbivores devient trouble et alcaline. En soumettant les animaux à des régimes spéciaux, on peut leur faire émettre tantôt de l'urine acide, tantôt de l'urine alcaline.

M. Bernard a rendu acide l'urine d'un lapin, en lui donnant une nourriture excessivement animale, et a rendu alcaline l'urine d'un chien qui ne mangeait que des substances végétales.

Pour se rendre compte de ces différences, il importe de connaître les substances qui communiquent l'alcalinité et l'acidité à l'urine ; en même temps, on doit se souvenir de la nature des métamorphoses que les aliments éprouvent après leur digestion.

L'alcalinité de l'urine est due à la présence des bicarbonates alcalins ; l'acidité, à l'absence de ces derniers sels et à la présence des phosphates acides [1]. Or, les aliments des herbivores sont formés en grande partie de matières carbonées (sucre, fécule, gomme) aptes à se transformer en bicarbonate. On conçoit donc comment, vu son abondance dans l'économie, ce sel est en grande partie expulsé par les voies ordinaires et communique à l'urine la réaction alcaline.

Les aliments des carnivores ne renferment pas de principes

[1] Il semblerait que l'acidité de l'urine peut tenir aussi bien aux phosphates acides qu'à l'acide lactique ; mais, suivant M. Liebig, l'urine ne renferme ce dernier acide que par suite de quelque perturbation dans les fonctions. Ce savant n'a pas trouvé d'acide lactique dans l'urine d'un homme qui avait ingéré 2 onces de lactate de soude. Dans l'état de santé, tout l'acide lactique qui entre en circulation est brûlé.

carbonés neutres susceptibles de se transformer en carbonates; pendant la digestion, les principes organiques de ces aliments se métamorphosent, les principes minéraux restent intacts : la portion de ces derniers qui n'est pas assimilée est expulsée à son tour par les voies urinaires; et comme elle renferme des phosphates acides, elle doit nécessairement communiquer la réaction acide à l'urine.

L'alcalinité, qui se manifeste dans l'urine après son émission, tient à des causes d'une tout autre nature et qu'on saisit sans peine, quand on se rappelle que l'*urée*, un de ses principes constituants, passe à l'état de carbonate d'ammoniaque sous l'action des substances muqueuses qui l'accompagnent (1160).

Si à de l'urine fraîche, amenée par l'évaporation jusqu'au dixième de son volume, on ajoute peu à peu de l'acide azotique pur, on obtient un magma cristallin qui, lavé avec de l'eau froide, puis exprimé entre des feuilles de papier buvard, constitue l'*azotate d'urée*. Pour que ce sel soit pur, on décolore sa dissolution aqueuse par du charbon animal préalablement privé de son carbonate de chaux; ensuite la liqueur incolore est soumise à plusieurs cristallisations.

Pour isoler l'*urée*, on traite la dissolution de son azotate par du carbonate de baryte; il se forme de l'azotate de cette base, l'acide carbonique se dégage et l'urée devient libre; on évapore le liquide jusqu'à siccité et l'on reprend le résidu par l'alcool qui ne dissout que de l'*urée*.

Nous avons vu ailleurs (1160) un procédé de préparation de l'urée qui n'est nullement repoussant, et qui est très-expéditif.

Pour bien comprendre les variations que présente l'urine, il importe de connaître la nature de quelques-uns de ses principes immédiats, et les relations de composition qui existent entre eux. Nous connaissons déjà l'*urée*, nous allons connaître les *acides urique* et *hippurique*.

ACIDE URIQUE.

$C^{10}H^4Az^4O^6 = 168$ ou 2100.

1211. **Acide urique, sa préparation, ses propriétés et ses principaux dérivés.** — L'*acide urique* a été découvert par Scheele, d'abord dans certains calculs urinaires de l'homme, ensuite dans l'urine elle-même.

On ne trouve pas généralement d'acide urique dans l'urine des

mammifères herbivores; mais, en revanche, on en trouve chez les oiseaux, les serpents, les insectes et les mollusques gastéropodes.

On a prétendu que, dans l'urine, l'acide urique est à l'urée comme 1 est à 30; cependant, ce rapport doit varier selon la nature de l'alimentation. L'urine d'un homme inactif, dont la nourriture est très-azotée, est plus riche en acide urique que celle d'un homme qui se livre à des exercices violents et qui se nourrit principalement de matières végétales.

C'est avec les excréments du serpent boa qu'on prépare le plus souvent l'acide urique; à cet effet, on chauffe avec une dissolution de potasse ces excréments pulvérisés; on filtre la liqueur et l'on y verse un excès d'acide chlorhydrique : l'acide urique se dépose presque en entier. En répétant plusieurs fois cette opération, on obtient l'acide urique pur.

On peut aussi préparer l'acide urique en remplaçant la potasse par l'acide sulfurique concentré. Si l'on verse peu à peu de l'eau dans la dissolution acide, on obtient un précipité grenu d'une grande blancheur, formé exclusivement d'acide urique.

L'acide urique se présente sous la forme d'écailles cristallines blanches, douces au toucher, sans saveur et sans odeur; il exige 1,700 fois son poids d'eau froide pour se dissoudre, et il est insoluble dans l'alcool et l'éther.

Soumis à la distillation sèche, l'acide urique donne plusieurs produits parmi lesquels on distingue le cyanogène, l'acide cyanhydrique, l'acide cyanique, le carbonate d'ammoniaque et l'urée.

a. Production de l'allantoïne. Lorsqu'on fait bouillir de l'acide urique avec de l'eau tenant en suspension de l'oxyde puce de plomb (acide plombique PbO^2), on observe un dégagement d'acide carbonique; la liqueur filtrée et évaporée dépose par le refroidissement la même substance cristalline que l'on trouve dans les *eaux amniotiques* de la vache et à laquelle on a donné le nom d'*allantoïne* ($C^4H^3Az^2O^3$) [1]. Dans les eaux mères, on trouve de l'urée; l'acide oxalique, qui a dû se former en même temps que l'urée, est passé à l'état d'oxalate de plomb.

Ainsi, l'acide urique, en s'assimilant sous l'influence de l'acide plombique 2 molécules d'oxygène et les éléments de 3 molécules d'eau, se transforme en trois corps fort bien caractérisés.

[1] M. Woehler a trouvé aussi l'allantoïne dans l'urine du veau.

$$\underbrace{C^{10}H^4Az^4O^6}_{\text{Acide urique.}} + 2O + 3HO = \begin{cases} C^4H^3Az^2O^3 = \text{Allantoïne.} \\ C^2H^4Az^2O^2 = \text{Urée.} \\ 2C^2 \quad O^3 = \text{Acide oxalique.} \end{cases}$$

L'allantoïne cristallise en prismes blancs d'un éclat vitreux; elle est neutre, insipide, peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau chaude, et lorsqu'on la traite par des dissolutions alcalines bouillantes, elle s'assimile les éléments de 3 molécules d'eau et passe à l'état d'oxalate d'ammoniaque.

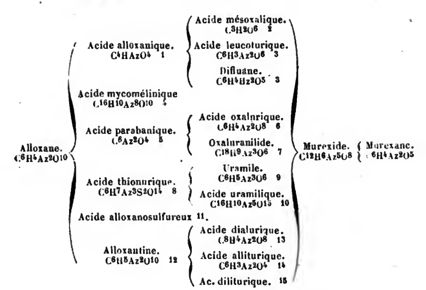
Comme l'acide urique est facilement oxydé par l'oxyde puce de plomb sans qu'il y ait une vive réaction, on a pensé qu'en traversant le système capillaire, il s'oxyderait de la même manière. En effet, MM. Woehler et Frerichs ont montré qu'en ingérant des urates alcalins et ammoniacaux, on enrichit l'urine d'acide oxalique et d'urée; ces expérimentateurs n'y ont pas trouvé d'allantoïne; mais on sait que cette substance, dès qu'elle est ingérée, se métamorphose de telle sorte qu'on n'en trouve plus de trace nulle part.

b. Production de l'alloxane. Les corps oxydants dont l'action est énergique décomposent l'acide urique d'une manière remarquable. Lorsqu'on verse, par petites portions, 1 partie d'acide urique sec dans 4 parties d'acide azotique, ayant une densité de 1,41 à 1,50, on le voit s'y dissoudre en donnant lieu à une vive effervescence et à un dégagement notable de chaleur. Si l'on évite une trop grande élévation de température, en refroidissant le vase, il se forme peu à peu des cristaux grenus, blancs et brillants et la liqueur se prend bientôt en masse ; on laisse égoutter la bouillie dans un entonnoir en verre et on la sèche ensuite sur une brique poreuse : le produit que l'on obtient ainsi est l'*alloxane*. Ce composé cristallise en prismes rhomboïdaux obliques; sa saveur est salée et astringente ; elle rougit la teinture de tournesol et colore la peau en pourpre ; sa composition est représentée par la formule : $C^8H^4Az^2O^{10}$.

Ce corps est devenu entre les mains de MM. Liebig et Woehler le point de départ d'une foule de découvertes: ses métamorphoses l'ont placé parmi les produits les plus remarquables de la chimie.

Il n'entre pas dans le plan de ces leçons de faire connaître les nombreuses transformations de l'alloxane; néanmoins nous allons les réunir sous forme de tableau, pour montrer un exemple de la mobilité des groupes moléculaires de nature organique.

TABLEAU DES PRODUITS DÉRIVÉS DE L'ALLOXANE.



Ce qui frappe dans ce tableau, c'est que tous les corps qui proviennent directement ou indirectement de l'alloxane peuvent se transformer en un seul et unique produit, la *murexide.* La murexide est donc une substance aussi intéressante que l'*alloxane,* car elle représente, pour ainsi dire, le point de convergence de tous les *composés uriques.*

[1] Produit de l'action des alcalis sur l'alloxane.

[2] Obtenu, en faisant bouillir dans l'eau l'alloxanate de baryte.

[3] Produit du dédoublement de l'acide alloxanique, sous l'influence de l'eau bouillante.

[4] Produit de l'action de l'ammoniaque en excès sur une dissolution bouillante d'alloxane.

[5] Alloxane traitée à chaud par 8 parties d'acide azolique d'une densité 1,4.

[6] Acide parabanique soumis à l'action de l'ammoniaque.

[7] Acide parabanique traité par l'aniline.

[8] Alloxane traitée par de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque.

[9] Acide thionurique décomposé par l'ebullition.

[10] Thionurate d'ammoniaque traité par l'acide sulfurique.

[11] Dissolution d'alloxane saturee par du gaz acide sulfureux.

[12] Alloxane traitée par des corps réducteurs.

[13] Alloxantine traitée par l'hydrogène sulfuré.

[14] Produit de l'évaporation rapide de la dissolution d'alloxantine sous l'influenee de l'acide chlorhydrique.

[15] Produit de l'action de l'hydrogène sulfuré sur la dissolution azotique d'alloxantine.

c. Production de la murexide. **La murexide prend naissance toutes les fois que l'*alloxane* ou plusieurs de ses dérivés sont mis en contact avec l'ammoniaque. Pour la préparer facilement on** dissout ensemble dans l'eau bouillante 1 partie d'alloxane et 2,7 parties d'alloxantine; lorsque la liqueur est refroidie à 70°, on y verse du carbonate d'ammoniaque, sans en mettre un excès[1]. La liqueur laisse alors déposer la murexide cristallisée.

On peut encore obtenir la murexide, en traitant 4 parties d'uramyle par 3 parties d'oxyde de mercure. (BELLENSTEIN.)

Ce corps a une belle couleur rose. Il cristallise en prismes à quatre pans, ayant le reflet verdâtre des ailes des cantharides. Il est peu soluble dans l'eau, qu'il colore toutefois en pourpre magnifique; il est peu soluble dans l'alcool et l'éther; sa formule, d'après M. Liebig, est $C^{12}H^6Az^5O^8$. Les alcalis et les acides décomposent la murexide en plusieurs produits, parmi lesquels on trouve l'urée, l'alloxane, l'alloxantine, et une nouvelle substance, la *murexane* ($C^6H^4Az^2O^5$), qui cristallise en petites paillettes soyeuses, incolores et presque insolubles dans l'eau. La murexane se distingue par la belle couleur rouge qu'elle prend lorsqu'on l'expose à l'action de l'air et des vapeurs ammoniacales; elle présente ce phénomène parce qu'elle se change en murexide. C'est par une réaction à peu près analogue que l'on reconnaît la présence de l'acide urique. En effet, si l'on met dans un verre de montre un peu d'acide urique, ou bien une matière qui en contienne, et qu'après y avoir versé quelques gouttes d'acide azotique on chauffe avec précaution jusqu'à siccité, on verra le résidu prendre une belle couleur rose qui deviendra pourpre, si on l'expose à la vapeur de l'ammoniaque. L'acide urique attaqué par l'acide azotique s'est transformé en alloxane, celle-ci en d'autres produits, qui tous, sous l'influence de la vapeur ammoniacale, se sont transformés en murexide.

Les recherches de M. Bellenstein paraissent prouver que la murexide a bien la constitution que lui avait supposée Prout, et qui fut contestée par M. Liebig. La murexide serait du *purpurate d'ammoniaque*; par suite sa formule devrait être représentée par $C^{16}H^8Az^6O^{12}$. Cette formule rend compte des différents modes de formation de la murexide. L'*acide purpurique* serait un acide bibasique qui, une fois isolé, se dédoublerait en *alloxane* et en *uramyle*.

[1] Pour ne pas mettre un excès de carbonate d'ammoniaque, on en fixe la quantité par un essai préalable fait sur une petite quantité de dissolution chaude.

La murexide est employée maintenant comme une substance colorante des tissus de laine et de soie. La couleur que l'on obtient est un rouge amarante magnifique bien plus stable que celui qui est préparé avec la cochenille.

En général, c'est du guano du Pérou, substance riche en acide urique, qu'on extrait la murexide pour la teinture. A cet effet, on traite le guano par l'acide azotique et on le dessèche ; en ajoutant de l'ammoniaque au résidu, on obtient une dissolution de murexide qui communique une belle couleur rose ou carmin aux étoffes animales mordancées avec du bichlorure de mercure.

Tous les urates, même les urates alcalins, sont peu solubles ; celui du magnésie est le seul qui, dans certaines limites, fait exception ; aussi recommande-t-on l'usage de la magnésie aux personnes prédisposées à avoir des calculs uriques.

ACIDE HIPPURIQUE.

$C^{18}H^9AzO^6 = 179$ ou 2237,5.

1212. **Préparation de l'acide hippurique.** — Nous avons déjà dit que l'urine des herbivores et celle des enfants contiennent normalement de l'*acide hippurique;* nous pouvons ajouter que suivant Lucke, l'absence de l'acide hippurique dans l'urine humaine est l'exception. La quantité dépend du régime alimentaire. Les fruits l'augmentent beaucoup : les *myrtilles rouges* (vaccinium vitis idæa) et les *baies de ronce des marais* (yubus chamæmorus) augmentent d'une manière remarquable la production de l'acide hippurique. Cependant, ces fruits ne renferment pas d'acide benzoïque, mais ils renferment de l'*acide quinique* $C^{14}H^{12}O^{12}$ qui, introduit dans l'économie passe à l'état d'acide benzoïque et il est ensuite éliminé à l'état d'acide hippurique[1] (LAUTEMANN.)

Pour préparer cet acide, on évapore, sans la faire bouillir, de

[1] En comparant les deux formules des acides quinique et benzoïque, on voit que le premier se convertit dans le second par un phénomène de réduction : en effet,

$$C^{14}H^{12}O^{12} = \text{acide quinique.}$$
$$C^{14}H^{6}O^{4} = \text{acide benzoïque.}$$
$$\text{DIFFERENCE} = H^6O^8$$

M. Lauteman, en chauffant à une douce chaleur une solution sirupeuse d'un équivalent d'acide quinique et de quatre équivalents d'iodure de phosphore, a déterminé une réaction dont le résultat a été, d'une part, des torrents de gaz iodhydrique et, d'autre part, la formation d'une quantité d'acide benzoïque.

l'urine fraîche de cheval jusqu'au huitième de son volume, puis on y verse de l'acide chlorhydrique ; le mélange laisse déposer, par le repos, de longues aiguilles d'acide hippurique.

Comme une chaleur trop forte, pendant l'évaporation, peut décomposer une partie d'acide hippurique, M. Grégory propose le procédé suivant :

On sursature immédiatement l'urine fraîche de cheval ou de vache avec un lait de chaux. On porte la masse à ébullition et on filtre. La liqueur filtrée peut être concentrée, même par une forte ébullition, jusqu'à un dixième de volume ; on verse sur le résidu un excès d'acide chlorhydrique, et on obtient ainsi, après un certain temps, de l'acide hippurique impur. On le purifie en le redissolvant dans de l'eau de chaux et en le mettant en liberté de nouveau par l'acide hydrochlorique ; si alors on le dissout une dernière fois dans de l'eau de chaux, et si on le traite par le charbon animal, on aura ainsi une dissolution incolore et limpide d'hippurate de chaux d'où l'acide hydrochlorique précipitera l'acide hippurique d'une parfaite blancheur.

1212 *bis*. **Pourquoi l'urine récente du cheval ne contient pas toujours de l'acide hippurique.** — D'après les recherches de M. Roussin, il paraîtrait que les chevaux qui travaillent produisent beaucoup d'acide hippurique et peu ou point d'urée, et que c'est tout le contraire pour les chevaux oisifs et bien nourris.

Suivant cet observateur, la limpidité de l'urine peut servir d'indice. Si ce liquide est clair et laisse déposer peu de carbonate calcaire, il contient beaucoup d'urée et peu d'acide hippurique ; ce sera tout l'opposé, si le liquide est trouble.

L'activité respiratoire et l'emploi des forces musculaires semblent donc transformer l'urée en acide hippurique, tandis que le repos laisse l'urée presque intacte.

1212 *ter*. **Propriétés de l'acide hippurique.** — L'acide hippurique cristallise en prismes à quatre faces, terminés par un sommet dièdre. Bien qu'insipide, il rougit fortement le tournesol. Il est peu soluble dans l'eau froide ; il se dissout en grande partie dans l'alcool et très-peu dans l'éther.

Soumis à l'action de la chaleur, il fond, puis se décompose, en donnant naissance à de l'acide cyanhydrique, à de l'acide benzoïque, à du benzoate d'ammoniaque et à plusieurs autres substances non encore bien déterminées. Quelle que soit l'influence sous laquelle se décompose l'acide hippurique, on est

certain de trouver parmi les produits de sa décomposition une certaine quantité d'acide benzoïque, ou quelque dérivé de ce même acide. Effectivement, si on le fait bouillir avec de l'oxyde puce de plomb, il s'assimile une partie de l'oxygène de l'oxyde, et il se décompose en acide carbonique, en *benzamide* et en eau.

$$\underbrace{C^{18}H^{8}AzO^{5},HO}_{\text{Acide hippurique.}} + \underbrace{6O}_{\text{Oxygène.}} = \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} + \underbrace{4CO^{2}}_{\text{Ac. carbonique.}} + \underbrace{C^{14}H^{7}AzO^{2}}_{\text{Benzamide.}}$$

Si on le fait bouillir pendant longtemps avec des acides énergiques, il s'assimile les éléments de 2 molécules d'eau, et il se dédouble en acide benzoïque et en *glycocolle* (sucre de gélatine).

$$\underbrace{C^{18}H^{8}AzO^{5},HO}_{\text{Acide hippurique.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{14}H^{5}O^{3},HO}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}}$$

Cette réaction a donné l'idée à M. Dessaignes de préparer de l'acide hippurique par synthèse, en faisant agir le *glycocollate de zinc* sur le *chlorure de benzoïle*.

$$\underbrace{C^{14}H^{5}O^{2}Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + \underbrace{C^{4}H^{4}ZnAzO^{4}}_{\text{Glycocollate de zinc.}} = \underbrace{ZnCl}_{\text{Chlorure de zinc.}} + \underbrace{C^{18}H^{9}AzO^{6}}_{\text{Ac. hippurique.}}$$

Lorsqu'on soumet l'acide hippurique à l'action oxydante, soit de l'acide sulfurique et du manganèse, soit de l'acide azotique ou de l'hypochlorite de chaux, il se décompose encore et donne naissance à de l'acide benzoïque. L'acide azoteux le fait passer à l'état d'acide benzoglycolique ($C^{18}H^{8}O^{8}$)[1], substance qui, sous l'influence des acides, se décompose en acide benzoïque et en

[1] Cette réaction observée par MM. Socoloff et Strecker a fait penser à ces chimistes que l'acide hippurique était l'amide de l'acide benzoglycolique. Il est certain que l'acide azoteux n'agit pas autrement sur les amides proprement dites. D'ailleurs la comparaison suivante le prouve.

1°

$$\underbrace{H^{3}Az,HO,C^{18}H^{7}O^{7}}_{\text{Benzoglycolate d'ammoniaque.}} - \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{18}H^{9}AzO^{6}}_{\text{Acide hippurique.}}$$

$$\underbrace{H^{3}Az,HO,C^{2}O^{3}}_{\text{Oxalate d'ammoniaque.}} - \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{2}H^{2}AzO^{2}}_{\text{Oxamide.}}$$

2°

$$\underbrace{C^{18}H^{8}AzO^{5},HO}_{\text{Acide hippurique.}} + \underbrace{AzO^{3}}_{\text{Acide azoteux.}} = \underbrace{C^{18}H^{7}O^{7},HO}_{\text{Ac. benzoglycolique.}} + \underbrace{HO}_{\text{Eau.}} + \underbrace{2Az}_{\text{Azote.}}$$

$$\underbrace{C^{2}H^{2}AzO^{2}}_{\text{Oxamide.}} + \underbrace{AzO^{3}}_{\text{Acide azoteux.}} = \underbrace{C^{2}O^{3},HO}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{HO}_{\text{Eau.}} + \underbrace{2Az}_{\text{Azote.}}$$

acide glycolique ($C^4H^4O^6$). Enfin, si on le met en contact avec les ferments, il subit une sorte de fermentation dont un des produits est encore l'acide benzoïque.

Cette dernière réaction nous explique pourquoi on ne trouve d'acide hippurique que dans l'urine fraîche. Les matières animales qu'elle renferme déterminent le développement de ferments ; sous l'influence de ceux-ci l'acide hippurique se décompose et engendre de l'acide benzoïque. En effet, dans certains pays, on tire de l'urine putréfiée de cheval une quantité considérable de ce dernier acide.

Le facile changement de l'acide hippurique en acide benzoïque contraste avec le changement inverse qu'éprouve ce dernier acide sous l'influence de la vie. L'ingestion d'aliments contenant de l'acide benzoïque[1], fait passer de l'acide hippurique dans l'urine. Ce fait a été signalé par Ure, et constaté ensuite par une foule de chimistes.

Les hippurates sont remarquables par la beauté de leurs cristaux, et parce qu'ils renferment tous un équivalent d'eau. (SCHWARTZ.) Ils n'ont pas encore reçu d'application.

1213. **Principe indigogène de l'urine.** — Nous avons vu (1065) quelle est l'opinion de M. Schunck sur l'origine de l'indigo. Il s'est servi de ces mêmes idées pour expliquer la formation de l'indigo dans l'urine, et pour conclure que ce liquide à son état normal renferme très-souvent de l'*indicane*, c'est-à-dire un *glucoside indigogène*.

Pour s'assurer de la présence ou de l'absence de l'indicane, M. Schunck verse dans de l'urine de l'acétate basique de plomb tant qu'il se forme un précipité ; il filtre et verse de l'ammoniaque dans la liqueur filtrée, pour obtenir un second précipité, qui sera recueilli sur un filtre, lavé modérément avec de l'eau, puis traité par de l'acide sulfurique étendu pour séparer tout le plomb à l'état de sulfate de plomb. Quand l'urine contient de l'indicane, on s'en aperçoit dès ces dernières opérations, car, après 24 heures, il se forme un dépôt bleu plus ou moins abondant.

1214. **Phénomènes variés que présente l'urine, en vertu des principes divers qu'elle renferme.** — Maintenant

[1] Ou bien de l'*acide cinnamique* ($C^{18}H^7O^3,HO$). On tire cet acide du baume du Pérou. Il est à l'essence de cannelle ce que l'acide benzoïque est à l'essence d'amandes amères. Il cristallise dans l'eau sous forme de lames nacrées, et dans l'alcool sous forme de prismes, il fond à 120°, et bout vers 300°. Il pourrait être confondu avec l'acide benzoïque, mais lorsqu'on le soumet à l'action oxydante de l'acide chromique, il passe à l'état d'*essence de cannelle*.

que nous avons passé en revue les substances principales qui sont propres à l'urine, revenons à l'examen de l'urine elle-même considérée dans son ensemble.

Nous avons dit comment il se fait que l'urine normale est tantôt acide, tantôt alcaline. D'après ce que nous venons d'apprendre, nous pouvons nous expliquer pourquoi l'urine, qui est naturellement acide, devient alcaline quelque temps après son émission. Nous n'avons pas oublié que l'urée, sous l'influence des ferments, engendre du carbonate d'ammoniaque ; or, ce sel est doué d'une forte réaction alcaline. D'un autre côté, parmi les matières albumineuses extractives et colorantes de l'urine, il y en a qui, sous l'influence de l'oxygène de l'air, développent des ferments. L'alcalinité qui se manifeste dans l'urine non récente provient donc du carbonate d'ammoniaque, qui provient lui-même de la fermentation de l'urée.

En résumé, l'homme à jeun, ou qui n'a mangé que des matières animales, émet toujours de l'urine acide ; s'il s'est nourri exclusivement de matières végétales, son urine est alcaline. L'urine qui est acide lors de son émission devient plus tard alcaline, parce que son urée se change en carbonate d'ammoniaque.

Dans quelques circonstances, même en pleine santé, un homme à jeun peut émettre de l'urine alcaline. Cela arrive, par exemple, à la suite de fatigues et d'excès violents. On se rend compte de ce fait si l'on se souvient que l'acide urique peut passer à l'état d'urée lorsqu'il est soumis à l'action d'un excès d'oxygène. Un homme qui se livre à un exercice extraordinaire aspire, dans le même laps de temps, beaucoup plus d'oxygène que dans les circonstances ordinaires, et les phénomènes de combustion qui s'opèrent dans ses vaisseaux capillaires sont nécessairement plus intenses. L'acide urique, se trouvant donc sous l'influence de conditions oxydantes plus prononcées, se transforme en urée, corps neutre qui ne peut, comme le fait l'acide urique, enlever aux phosphates alcalins une partie de leur base et les rendre acides. Dans ce cas, l'alcalinité ne tient pas à la présence des carbonates de potasse et de soude, comme dans l'urine des herbivores, mais à la présence des phosphates neutres de ces mêmes bases, phosphates qui sont, on le sait, doués de réaction alcaline.

Cette explication est en quelque sorte applicable aux variations que l'on remarque dans l'urine saine, sous le rapport des proportions relatives de l'acide urique et de l'urée. Plus il y a d'urée

dans l'urine, moins il y a d'acide urique, et réciproquement; l'urée abonde chez les personnes qui font beaucoup d'exercice; l'acide urique, chez les personnes sédentaires; dans le premier cas, l'acide urique se transforme en urée par suite de la plus grande quantité d'oxygène qui pénètre dans les poumons; dans le second cas, non-seulement l'acide urique ne s'est pas oxydé, mais de plus sa production a pu être plus abondante, puisque les matières azotées du sang artériel ont éprouvé une combustion incomplète faute d'une respiration énergique.

Voilà les variations principales de l'urine normale émise par un homme sain dans des circonstances ordinaires. Mais l'urine peut changer de caractère et de composition par des causes accidentelles. Ainsi, l'ingestion d'une grande quantité d'eau augmente immédiatement la sécrétion de l'urine; la densité de ce liquide est alors plus faible, sa couleur est plus claire et sa richesse en principes fixes est relativement moindre.

M. Woehler a fait de nombreuses expériences par lesquelles il a démontré que certaines matières colorantes, bien que combustibles de leur nature, traversent les vaisseaux capillaires sans s'altérer et passent dans l'urine, qu'elles colorent assez fortement; telles sont, la matière colorante de la rhubarbe, de la garance, du campêche, des betteraves rouges, des baies d'airelle, des mûres, des cerises noires, etc., etc. Les matières colorantes de la cochenille, de la graine d'Avignon, du tournesol, et de l'orcanette, ne passent jamais dans l'urine.

C'est un fait bien connu que quelques substances, telles que l'opium, le copahu, le safran, l'assa-fœtida, la térébenthine, communiquent leur odeur à l'urine, tandis que certaines essences et quelques résines lui communiquent l'odeur de la violette.

Les sels minéraux, les préparations mercurielles, auriques, stibiées et arsenicales sont en grande partie éliminées par les urines; l'iode se retrouve dans l'urine à l'état d'iodure; le soufre, l'hydrogène sulfuré et les sulfures, à l'état de sulfates.

D'après cela, on voit que l'urine d'un homme sain peut quelquefois présenter des caractères particuliers dus à des causes accidentelles.

La quantité d'urine sécrétée journellement et moyennement par un homme adulte peut varier entre 1,200 à 1,500 grammes. On peut admettre qu'en général, et dans l'espace de 24 heures, un adulte évacue, pour chaque kilogramme de son poids, environ

26 grammes d'urine, et un enfant 47 grammes. C'est après le principal repas que la sécrétion urinaire est le plus abondante; elle diminue la nuit et augmente de nouveau le matin.

En 24 heures, un adulte peut rejeter de 40 à 80 grammes de matières solides consistant surtout en produits azotés et en sels alcalins. Ces proportions pourront augmenter si la nourriture est très-azotée ou si l'individu se livre à un fort exercice.

L'urine des hommes sédentaires et des femmes en général est donc moins riche en principes solides.

RÉSUMÉ.

1209. La *sueur* est toujours acide ; le principe minéral dont elle est le plus riche est le sel marin, et celui dont elle est le plus pauvre est l'acide phosphorique. La sueur renferme un acide particulier, l'*acide sudorique* ($HO, C^{10}H^{8}AsO^{13}$). Certaines substances introduites dans l'estomac passent dans la sueur; tels sont les acides benzoïque et cinnamique.

Un homme adulte plongé dans un bain de vapeur peut produire 25 grammes de sueur par minute.

1210. Les principes définis de nature organique de l'urine humaine sont l'*urée* et l'*acide urique;* dans celle des herbivores on trouve de l'urée et de l'*acide hippurique*. L'urine récente et non morbide ne renferme ni acide lactique, ni sels ammoniacaux. Sa densité moyenne est de 1,018. L'urine est tantôt acide, tantôt alcaline, suivant le moment de son émission et suivant la nourriture absorbée par l'homme qui l'émet.

En introduisant de l'acide azotique dans de l'urine condensée par l'évaporation, il se forme un dépôt cristallin abondant d'*azotate d'urée*.

1211. L'*acide urique* ($C^{20}H^{4}Az^{4}O^{6}$) abonde dans les excréments des oiseaux, des serpents, et dans l'économie de quelques insectes et mollusques. On le prépare avec les excréments du serpent boa qui en sont formés presque entièrement. Cet acide a l'aspect d'écailles cristallines d'une grande blancheur, très-peu solubles dans l'eau. Bouilli dans l'eau avec de l'acide plombique, il donne naissance à de l'*allantoïne* ($C^{4}H^{3}Az^{2}O^{3}$), à de l'*urée* et à de l'acide oxalique.

Sous des influences énergiquement oxydantes, telles que celle de l'acide azotique concentré, l'acide urique engendre de l'*alloxane* ($C^{8}H^{4}Az^{2}O^{10}$), corps remarquable à cause du grand nombre de substances bien définies dont il est la source, parmi lesquelles figure la *murexide* ($C^{12}H^{6}Az^{5}O^{8}$), matière colorante très-employée.

1212 à **1212** *ter*. L'urine de cheval est riche d'*acide hippurique* ($C^{18}H^{9}AzO^{6}$), pourvu que l'animal soit bien nourri et non forcé au repos. On isole cet acide en versant de l'acide chlorhydrique sur l'urine condensée. L'acide hippurique est parfaitement cristallisé. Quelle que soit l'action sous laquelle il se décompose, il donne presque toujours, parmi les produits de sa décomposition, de l'acide benzoïque; c'est pourquoi dans

l'urine putréfiée des herbivores on trouve de ce dernier acide, mais on n'y rencontre point d'acide hippurique.

On peut obtenir de l'acide hippurique par synthèse, en faisant agir le chlorure de benzoïle ($C^{14}H^{5}O^{2}Cl$) sur le *glycocolate de zinc* ($C^{4}H^{4}ZnAzO^{4}$).

1213. Très-souvent l'urine normale renferme de l'*indicane*, qui est un *glucoside indigogène*.

1214. L'urine est toujours acide lorsque l'individu qui l'émet se nourrit de substances animales; elle est toujours alcaline au contraire, si la nourriture est végétale. Malgré la nourriture animale, un fort exercice donne lieu à une émission d'urine alcaline, parce que l'acide urique s'oxyde et passe à l'état d'urée, et dès lors les phosphates neutres de l'urine font prédominer leur réaction.

LXXXIe LEÇON

URINE MORBIDE. — CALCULS URINAIRES. — FÈCES

SOMMAIRE. — 1215. Variations dans la composition et les caractères de l'*urine morbide*. — 1216. Caractères particuliers des urines dans les différentes maladies : (*a*) dans la *phthisie*; (*b*) dans l'*hydropisie* et la *néphrite albumineuse*; (c) dans l'*ictère*; (*d*) dans le *diabète sucré*; (*e*) dans l'*hippurie*, le *rachitis* et les *chloroses*. — CALCULS URINAIRES. — 1217. *Calculs uriques*. — 1218. *Calculs phosphatiques*. — 1219. *Calculs d'oxalate de chaux ou mûraux*. — 1220. *Calculs de cystine*. — 1221. *Calculs xanthiques*. — ANALYSE DE L'URÉE. — 1222. Détermination de l'*urée*, de l'*acide urique* et des *sels*. — 1223. Appréciation des sels de l'urine à l'aide du microscope. — 1224. Constatation de l'albumine. — 1225. Constatation de la *bile* et de l'*acide hippurique*. — 1226. Détermination du *glucose* et constatation du *fer*. — 1227. Applications techniques et conservation de l'urine. — FÈCES. — 1228. Composition des *excréments humains*. — 1229. Caractères et composition des *fèces méconiales*. — 1230. Utilisation des déjections humaines : (*a*) principe de leur désinfection; (*b*) procédé de désinfection immédiate de M. Siret; (c) procédé de désinfection immédiate de M. Paulet; (*d*) procédé de désinfection préventive de M. Quesnel; (*e*) la méthode de désinfection préventive est la meilleure; (*f*) appareils de M. Huguin et de M. Bellicard pour séparer les dejections liquides des déjections solides. — RÉSUMÉ.

1215. Variations dans la composition et les caractères de l'urine morbide. — D'après les observations de M. Andral, l'urine morbide conserve toujours son acidité, et si elle la perd, c'est parce qu'elle séjourne dans la vessie, qui est malade elle-même; l'altération qu'éprouve alors l'urine est un phénomène purement chimique; mise en contact avec le pus, ou autres produits morbides fournis par la vessie, elle se décompose et devient

ammoniacale. Dans les maladies inflammatoires, l'urine est généralement foncée en couleur, quelquefois rouge brunâtre, ou même brune, et sa densité est assez élevée.

La proportion de l'urée peut varier dans les maladies inflammatoires ; le plus souvent elle augmente, quelquefois elle diminue, ce qui arrive toujours à la suite de saignées abondantes. L'acide urique, au contraire, paraît toujours augmenter ; il s'élève, dans certains cas, à 3 et même à 6 p. 0/0 des matières solides.

Quant aux sels, ils diminuent toujours; toutefois, d'après M. Simon, il n'en est pas de même des sulfates. Mais il faut remarquer que l'existence des sulfates dans l'urine est, jusqu'à un certain point, indépendante de la quantité d'aliments introduite dans l'économie. L'acide sulfurique des urines provient en grande partie de l'oxydation que subit le soufre des matières albuminoïdes sous l'influence de la respiration.

Dans la dernière période des inflammations comme dans un grand nombre d'autres maladies, et surtout le troisième stade de l'accès des fièvres intermittentes, l'urine devient souvent sédimenteuse. Les sédiments sont formés en partie par de l'acide urique ou par des urates; quelquefois ils consistent en mucus, et plus rarement en phosphates insolubles.

1216. **Caractères particuliers des urines, dans les différentes maladies.** — *a. Dans la phthisie.* Pendant la première période de la *phthisie*, l'urine présente souvent les mêmes caractères que dans les *phlegmasies*. Suivant M. Becquerel, la quantité d'urine sécrétée dans un temps donné diminue beaucoup. tandis que la proportion d'acide urique peut s'élever jusqu'à 5 p. 0/0 du résidu solide ; fait facile à expliquer, car chez les poitrinaires, l'hématose ne pouvant plus s'accomplir librement, la formation des produits moins oxydés que l'urée devient par cela même plus abondante. Cette urine contient aussi beaucoup de graisse, de sorte qu'on en voit parfois surnager sur le liquide. On conçoit sans peine la présence d'un grand excès de matières grasses dans l'urine des phthisiques, lorsqu'on pense que leurs poumons en sont abondamment pourvus.

M. Natalis Guyot a observé que dans toutes les affections de poitrine, qui ont pour conséquence de diminuer d'une manière passagère ou durable la fonction respiratoire, dans une étendue plus ou moins grande des poumons, la proportion des matières grasses s'accroît dans les parties devenues imperméables à l'air, et peut alors s'y élever jusqu'à 50 p. °/₀.

b. Dans les hydropisies et la néphrite albumineuse. Dans les *hydropisies*, et surtout dans la *néphrite albumineuse*, les urines renferment beaucoup d'albumine. Dans cette dernière maladie, l'urine est tellement albumineuse qu'elle se prend en masse par la chaleur. L'urée y est, au contraire, en très-petite quantité, et vers la fin de la maladie, lorsque les reins commencent à se désorganiser, on y rencontre souvent du pus.

La diminution de l'urée dans les urines albumineuses tient probablement à une combustion incomplète de l'albumine lors de son passage dans les capillaires, car l'urée représente le résidu de la combustion normale des aliments azotés; aussi a-t on observé de l'albumine dans l'urine pendant le croup, l'hydropisie-ascite très-développée, la bronchite capillaire, l'emphysème pulmonaire, la phthisie pulmonaire; chez les femmes enceintes dont la gestation est assez avancée pour gêner la respiration; on l'a aussi constatée dans la cyanose, dans les lésions spontanées ou traumatiques des centres nerveux déterminant un abaissement de température; on l'a observée dans le diabète, dans la courbature; en un mot, dans tous les cas où, par une cause quelconque, l'hématose cesse d'être aussi complète et aussi rapide que dans les circonstances ordinaires.

c. Dans l'ictère. Dans l'*ictère*, l'urine présente toujours une coloration brune plus ou moins foncée, due à la présence de la matière colorante de la bile.

d. Dans le diabète sucré. Dans le *diabète sucré*, l'urine renferme une certaine quantité de glucose. Cette urine se distingue aussi par la présence de l'acide hippurique. Quant à l'urée, sa quantité absolue paraît être la même; mais elle est beaucoup moindre relativement au volume de l'urine que le malade émet dans les vingt-quatre heures, puisque, dans certains cas, ce volume a été de 25 litres.

On a beaucoup discuté sur l'origine du sucre des urines des diabétiques. Depuis les découvertes de M. Bernard, il paraît démontré que le produit de la sécrétion saccharine du foie, augmentant par des causes morbides, ne peut plus être entièrement brûlé dans les vaisseaux capillaires et passe dans les urines comme une véritable excrétion. On conçoit que, dans ces maladies, l'usage des aliments carbonés doit contribuer à augmenter la formation du sucre; aussi soumet-on les diabétiques à un régime presque exclusivement animal. A cet effet, M. Bouchardat a eu l'idée de faire fabriquer un pain presque entièrement

composé de gluten, et dont on s'est bien trouvé dans plusieurs hôpitaux de Paris.

M. Alvaro Reynoso paraît avoir prouvé que toutes les fois qu'il y a un trouble dans les fonctions de la respiration, il y a du sucre dans les urines. Il a toujours constaté la présence du sucre dans l'urine des malades qui étaient sous l'influence d'un traitement hyposthénisant. Il a aussi constaté que la quantité du sucre émise par les voies urinaires des phthisiques était d'autant plus grande que la période de la maladie était plus avancée et que les phénomènes inflammatoires étaient plus intenses; dans les cas de pleurésie, de bronchite, d'asthme, d'hystérie et d'épilepsie, l'urine contient toujours du sucre.

Sous le nom d'*urine chyleuse*, on désigne une urine qui renferme de la matière grasse et de l'albumine ; elle est le plus souvent trouble et même laiteuse; sa production coïncide presque toujours avec cette altération particulière du sang qui consiste dans la présence d'un grand excès de graisse.

Pendant quelques maladies, l'urée et l'acide urique diminuent considérablement dans l'urine. Suivant M. Vogel fils, le *prurigo formicans* en est un exemple.

e. Dans l'hippurie, le rachitis et les chloroses. Dans l'*hippurie*, l'urine est riche en acide hippurique et très-pauvre en urée.

Dans le *rachitis*, l'urine renferme une quantité considérable de phosphates terreux tenus en dissolution par l'acide lactique qui, lui aussi, s'y trouve en abondance.

L'urine des *chlorotiques* ne renferme pas de fer, etc., etc.

Nous n'avons pas l'intention de dire les caractères de toutes les urines morbides; mais, par ces exemples, nous avons voulu montrer la liaison qui existe entre la sécrétion urinaire et les principales fonctions de la vie.

CALCULS URINAIRES.

Il arrive souvent que certains principes normaux ou anormaux de l'urine, ne trouvant pas une quantité suffisante de dissolvant, se déposent dans la vessie et même dans les reins. Lorsque ces dépôts restent pulvérulents, ils sont expulsés sous forme de *gravelle;* lorsqu'ils s'agglomèrent, ils constituent les *calculs.*

Les principales substances dont sont formés les calculs et les gravelles sont l'acide urique, l'urate d'ammoniaque, l'urate de

soude, le phosphate de chaux, le phosphate ammoniaco-magnésien, le carbonate de chaux, l'oxalate de chaux, la cystine, l'acide xanthique, la silice.

Nous allons décrire brièvement les caractères de plusieurs de ces espèces et les moyens les plus simples pour les reconnaître.

1217. **Calculs uriques.** — Les calculs d'acide urique sont ordinairement colorés en jaune brun ou rouge brun ; leur surface est en partie lisse, en partie formée de mamelons usés; leur cassure est rarement cristalline, souvent terreuse ; on les reconnaît à la coloration pourpre que l'ammoniaque développe dans le résidu rosé que leur dissolution azotique laisse par l'évaporation.

C'est encore au moyen de cette même réaction qu'on reconnaît les urates, dont la base est décelée d'ailleurs par les réactifs ordinaires. Ainsi le calcul urique, qui, dissous dans la potasse, dégage de l'ammoniaque, est de l'urate d'ammoniaque ; celui qui, étant incinéré, laisse un résidu de carbonate de soude, est un urate de cette base. Ces derniers sont très-rares ; néanmoins, les concrétions arthritiques en sont essentiellement formées.

1218. **Calculs phosphatiques.** — Les calculs que l'on rencontre le plus fréquemment, après les calculs d'acide urique, sont formés par un mélange de phosphate de chaux et de phosphate ammoniaco-magnésien ; ils sont ordinairement arrondis ou un peu allongés; leur surface est souvent lisse, rarement cristalline; ils sont d'un blanc gris ou d'un jaune pâle ; leur cassure n'est jamais lamelleuse et présente souvent des géodes tapissées de cristaux brillants ; chauffés sur une lame de platine, ils noircissent en dégageant de l'ammoniaque; ils sont fusibles, en partie solubles dans l'acide acétique étendu et entièrement solubles dans l'acide chlorhydrique. Les dissolutions acides de ces calculs sont précipitées par l'ammoniaque.

Pour reconnaître les éléments des calculs phosphatiques, on commence par les chauffer sur une lame de platine : le dégagement d'ammoniaque annonce déjà la présence de cette substance; le résidu de la calcination est dissous dans l'acide chlorhydrique ; on ajoute du perchlorure de fer à la dissolution, puis on y verse assez d'ammoniaque pour approcher de la neutralité sans que la liqueur se trouble ; on y verse alors une quantité assez grande d'acide acétique et quelques cristaux d'acétate de soude; il se forme un dépôt abondant légèrement jaunâtre de phosphate de peroxyde de fer qui contient tout l'acide phospho-

rique du calcul, si le perchlorure de fer ajouté a été en quantité suffisante. En versant de l'oxalate d'ammoniaque sur la liqueur dont on a séparé le phosphate de fer, on obtient un précipité blanc où se trouve toute la chaux sous la forme d'oxalate. Enfin, la liqueur séparée de l'oxalate de chaux est débarrassée, au moyen de l'ammoniaque, de l'excès de fer qu'elle peut contenir; puis, une fois filtrée, si on la mêle avec un peu de phosphate de soude, il se forme un nouveau précipité qui contiendra la magnésie sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien.

1219. **Calculs d'oxalate de chaux ou calculs mûraux.** — Parmi les calculs les plus fréquents, il faut citer ceux qui sont formés par l'oxalate de chaux. On les désigne sous le nom de *calculs mûraux*, parce que leur surface est ordinairement raboteuse et hérissée de mamelons et d'aspérités qui leur donnent une forme analogue à celle des mûres; quelquefois leur surface est jonchée de lames cristallines. Ces calculs sont ordinairement bruns et quelquefois noirs, lorsque leur volume est assez considérable; leur cassure est compacte, granuleuse, parfois cristalline; chauffés sur une lame de platine, ils se gonflent et se charbonnent, car ils renferment beaucoup de matières organiques; si on les calcine fortement, ils laissent un résidu de chaux caustique; ils sont solubles sans effervescence dans l'acide chlorhydrique, réaction qui les distingue des *calculs de carbonate de chaux*, très-rares d'ailleurs chez l'homme.

1220. **Calculs de cystine.** — La *cystine* est une substance incolore, cristalline, inodore, insoluble dans l'eau et l'alcool, très-soluble dans l'ammoniaque; sa formule est $C^6H^6AzS^2O^4$; elle joue, à l'égard des acides, le rôle d'une base faible. Pour l'obtenir pure, on dissout dans l'ammoniaque les calculs cystiques pulvérisés, on filtre la dissolution, puis on l'évapore; la cystine se sépare sous la forme de petits cristaux.

Les calculs de cystine ne contiennent que des traces de matières étrangères; en général, ils sont peu volumineux, arrondis, et possèdent une couleur jaune; leur surface est lisse et présente un aspect luisant et cristallin; ils sont reconnaissables à l'odeur alliacée qu'ils répandent quand on les jette sur des charbons, à leur solubilité dans l'ammoniaque et au dépôt cristallin qui se forme dans leur solution ammoniacale concentrée par évaporation; enfin, on reconnaît aisément la présence du soufre dans ces calculs, puisque, traités par l'eau régale, ils donnent naissance à de l'acide sulfurique.

La présence du soufre dans la cystine a été constatée pour la première fois en 1838, par MM. Baudrimont et Malaguti.

1221. **Calculs xanthiques.** — *L'oxyde xanthique* (*xanthine, acide ureux*) ne diffère de l'acide urique que par 2 équivalents d'oxygène de moins : en effet, sa composition est $C^{10}H^4Az^4O^4$.

Les calculs formés de cette substance ont une surface tantôt polie et luisante, tantôt mate et terreuse; leur cassure présente une couleur brune, sans aucune apparence cristalline ou fibreuse ; ils sont formés de couches concentriques faciles à isoler ; le frottement suffit pour leur donner un aspect poli et luisant. On distingue les calculs xanthiques des calculs uriques à ce que les premiers sont insolubles dans le carbonate de potasse, et le résidu que leur solution azotique laisse par l'évaporation ne rougit point sous l'influence de l'ammoniaque.

Après avoir indiqué les moyens de reconnaître les calculs, on serait heureux de pouvoir indiquer les moyens de les détruire et d'épargner ainsi des souffrances cruelles. Mais jusqu'à présent ces moyens sont inconnus ou peu efficaces.

Dès 1823, MM. Prévost et Dumas proposèrent de traiter les calculs par le galvanisme; trente ans plus tard, M. Bence Jones est venu à son tour sur ce terrain, et a fait des expériences qui ont démontré que des calculs uriques plongés dans une dissolution d'une partie de salpêtre et de trois parties d'eau que traverserait, pendant 3 heures 1/4, et à la température de 37°, un courant électrique engendré par 20 éléments, abandonnent au liquide un gramme et un tiers de leur substance. A peu près dans les mêmes circonstances, et dans l'espace d'une heure et quart, il a dissous un gramme et demi de phosphate calcaire.

Les calculs mûraux paraissent plus rebelles, mais en revanche la dissolution des calculs mixtes, renfermant à la fois des oxalates, de l'acide urique et des phosphates, se fait plus facilement.

Ces expériences ont été faites dans des verres et il paraît difficile de les répéter dans la vessie de l'homme, néanmoins leurs résultats méritent d'être connus par les médecins.

ANALYSE DE L'URINE.

Après avoir indiqué les moyens de reconnaître la nature des matières insolubles qui peuvent se déposer des urines, nous apprendrons à reconnaître et à doser les matières qu'elles peuvent tenir en dissolution ; ces notions sont très-importantes pour les

médecins, car elles leur servent pour le diagnostic de certaines maladies.

On cherche ordinairement, dans les urines de l'homme, l'urée, l'acide urique et les sels; mais, dans quelques cas particuliers, on peut y chercher l'albumine, la bile, l'acide hippurique, le sucre, le fer.

1222. **Détermination de l'urée, de l'acide urique et des sels.** — Nous avons déjà dit que lorsqu'on chauffe de l'urine avec de l'hypoazotide, ou bien avec de l'azotite de mercure, il se dégage un mélange de volumes égaux d'azote et d'acide carbonique, mélange qui est proportionnel à la quantité d'urée contenue dans l'urine. Voilà donc un moyen très-sûr pour reconnaître et pour doser l'urée; mais pour un médecin qui ne pourrait installer des appareils assez compliqués, il serait plus commode, pour arriver au même résultat, de suivre le procédé suivant :

On condense l'urine à une basse température, on reprend le résidu par l'alcool, et on évapore à siccité la dissolution alcoolique; ce deuxième résidu est repris par l'acide azotique étendu, et la nouvelle dissolution est évaporée à son tour; on obtient ainsi de l'azotate d'urée qu'on sèche avec soin et qu'on pèse. Un gramme de ce sel renferme 0gr,487 d'urée.

La partie que l'alcool n'a pas dissoute se compose de sels minéraux, d'urates et d'acide urique. Si l'on traite ce mélange par un peu d'acide chlorhydrique, puis par un peu d'alcool faible, on enlève tous les sels minéraux et les bases des urates; ce qui reste en dernier est de l'acide urique.

Si l'on avait intérêt à reconnaître et à doser les sels, comme ils se trouvent tous réunis à l'état de dissolution chlorhydrique alcoolisée, on aurait recours aux moyens ordinaires dont on se sert pour les analyses minérales.

1223. **Appréciation des sels de l'urine à l'aide du microscope.** — Pour apprécier les sels des urines, le microscope peut, dans quelques cas, fournir des indications fort précieuses. Nous en donnerons quelques exemples.

Le médecin, dont l'œil serait habitué à l'aspect du résidu que laisse sur le porte-objet du microscope une goutte d'urine humaine normale, reconnaîtra aisément si une femme est enceinte. L'urine pendant la gestation renferme beaucoup moins de phosphate et de sulfate de chaux que dans son état normal; or, le résidu provenant d'une goutte d'urine appauvrie de ces deux sels

a un aspect tout particulier qu'on ne saurait décrire, mais qu'un œil exercé reconnait sans peine.

Dans la phthisie pulmonaire et dans le diabète le résidu qu'une goutte d'urine laisse, par l'évaporation, a un aspect collant et visqueux; il est rayonné et nacré dans les fièvres typhoïdes, les rhumatismes aigus et les pneumonies.

Les observations publiées sur ce sujet sont très-peu nombreuses, mais on conçoit combien il serait aisé, en s'exerçant, de réunir des éléments de diagnostic.

1224. **Constatation de l'albumine.** — La *présence de l'albumine* dans les urines fraîches est facilement reconnue par l'acide azotique; car on sait que ce réactif trouble tous les liquides albumineux.

Dans certaines maladies la quantité d'albumine est si considérable, qu'on se contente de chauffer l'urine pour qu'elle se coagule. Mais ce phénomène pourrait ne pas avoir lieu, s'il y avait dans l'urine des carbonates alcalins ou ammoniacaux. Pour éviter toute illusion à cet égard, il faut, avant de faire l'expérience, ajouter à l'urine quelques gouttes d'acide acétique. Les carbonates alcalins ou ammoniacaux, une fois saturés, n'empêcheront plus la coagulation de l'albumine.

Quand on se sert d'acide azotique, il y a une cause d'erreur à éviter. Pour que le trouble occasionné dans l'urine par ce réactif ne soit pas une indication trompeuse, il faut attendre que le liquide se soit éclairci; c'est ainsi seulement que l'on peut juger si le dépôt a vraiment les caractères propres à l'albumine coagulée, puisqu'il peut arriver que des urines limpides et acides se troublent par l'addition d'un peu d'acide azotique, par cela seul qu'elles tiennent en dissolution de l'acide urique. Cet acide y est dissous à la faveur des phosphates acides; si l'on ajoute de l'acide azotique à l'urine, les sels phosphatés sont décomposés, et l'acide urique, qui ne trouve plus de dissolvant, se dépose. La preuve que l'acide urique est tenu en dissolution par les phosphates acides est donnée par l'expérience suivante :

On ajoute à une dissolution alcaline d'acide urique une quantité d'acide phosphorique suffisante pour rendre la liqueur franchement acide : on ne remarquera aucun trouble; mais, si l'on y ajoute de l'acide azotique, il se forme aussitôt un dépôt d'acide urique; un pareil dépôt a lieu également, si l'on verse dans la dissolution urique assez de carbonate d'ammoniaque pour lui donner la réaction alcaline; nouvelle preuve que l'acide urique

se sépare de l'urine, lorsque les phosphates acides n'existent plus.

L'action du carbonate d'ammoniaque sur l'*urophosphate acide de potasse* explique les dépôts uriques qui se forment spontanément dans certaines urines abandonnées à elles-mêmes. Bien qu'acides au moment de leur émission, ces urines deviennent alcalines par suite de la fermentation de l'urée : alors l'acide urique devient libre.

1225. **Constatation de la bile et de l'acide hippurique.** — Pour constater la *présence de la bile*, on précipite l'urine fraîche par l'acétate de baryte. Le précipité, traité par l'alcool et l'acide chlorhydrique, donne au liquide une couleur verte. En desséchant le liquide, et en le reprenant par l'eau, on voit que la matière colorante de la bile ne se dissout pas.

On peut encore se borner à traiter l'urine par l'éther sulfurique, qui se charge de la matière colorante de la bile, et vient former à la surface du liquide une couche d'un jaune plus ou moins verdâtre.

On découvre de petites quantités d'*acide hippurique* en concentrant l'urine par évaporation, et en y ajoutant un peu d'acide chlorhydrique. Au bout de plusieurs heures il se forme des aiguilles cristallines d'acide hippurique, dont la nature peut être constatée, en les faisant bouillir avec un peu d'acide azotique, et en évaporant à siccité : on introduit le résidu dans un petit ballon et on chauffe; la vapeur qui se produit possède l'odeur caractéristique de la nitro-benzine, qui est, comme on sait, analogue à celle de l'essence d'amandes amères. (Lucke.)

1226. **Détermination du glucose et constatation du fer.** — Dans le diabète, il importe souvent au médecin, pour se rendre compte de la marche de la maladie, de doser, de temps à autre, la quantité de glucose qui se trouve dans l'urine du malade. Le moyen le plus expéditif et le plus exact est celui des procédés optiques. Si l'on n'a pas les appareils nécessaires, on ajoute de la levûre de bière à une quantité connue d'urine, et on juge d'après le volume d'acide carbonique que la fermentation fait dégager, la quantité approximative de glucose contenue dans l'urine elle-même. Lorsqu'il s'agit de constater des quantités de sucre trop faibles pour être appréciées par les moyens indiqués, on peut suivre le procédé de Runge : ce procédé consiste à dessécher au bain-marie, dans une tasse de porcelaine, quelques gouttes d'urine; on arrose le résidu avec de l'acide sulfurique

étendu de six parties d'eau, et on le chauffe à une douce chaleur. Une couleur noire se développe aussitôt, lors même que l'urine n'aurait contenu qu'un millième de glucose.

M. Maumené a proposé un moyen encore plus commode. On trempe, pendant trois ou quatre minutes, des bandelettes de mérinos blanc dans une liqueur formée d'une partie de bichlorure d'étain du commerce ($SnCl^2+5aq$) et de deux parties d'eau. On égoutte et on sèche au bain-marie les bandelettes de mérinos sur un morceau de même étoffe. Lorsqu'on veut se servir d'un tissu ainsi préparé, il suffit d'y déposer une goutte d'urine et de le placer au-dessus d'un charbon rouge, ou de la flamme d'une lampe. Si, dans l'espace d'une minute, il se manifeste sur la partie mouillée une tache brune très-visible, c'est un indice que l'urine renferme du glucose.

On peut également se servir du réactif de Frommherz (772, *h*) pour constater la présence du glucose dans l'urine ; mais pour que ce réactif réussisse, il faut prendre les précautions suivantes : on traite préalablement l'urine, d'abord par l'acétate de plomb qui précipite les matières organiques, et ensuite par le carbonate de soude qui précipite l'acétate de plomb ; après quoi on concentre l'urine, on ajoute le réactif, et on fait bouillir. Sans ces précautions indispensables pour priver l'urine de ses matières organiques, la présence du glucose ne se trouve pas nettement accusée, ou même il se produit des réactions capables de faire soupçonner l'existence de ce principe, quand il n'y en a pas une seule trace dans l'urine. (MICHEA et ALVARO REYNOSO.)

Le procédé le plus sûr ou le moins incertain pour doser le sucre des urines est celui de Brücke. On précipite l'urine par de l'acétate neutre de plomb, puis par de l'acétate basique, et après avoir filtré on précipite par l'ammoniaque. C'est dans ce dernier dépôt que se trouve la majeure partie du sucre, qu'on pourra isoler à l'état incolore, si on décompose le précipité produit par l'ammoniaque au moyen de l'hydrogène sulfuré.

Le docteur Roberts dose le glucose de l'urine des diabétiques par la différence de densité de l'urine après sa fermentation par la levûre.

Voici la formule : $D - D' \times 6{,}23 = \text{Sucre}$.

Enfin, la *présence du fer* (donnée importante dans les cas de chlorose) est décelée par le prussiate jaune de potasse, qui détermine dans l'urine une coloration bleue plus ou moins intense due au bleu de Prusse.

Tels sont les faits principaux qui se rattachent à l'histoire chimique de l'urine. Il ne nous reste plus qu'à dire quelques mots sur les applications, malheureusement trop restreintes, de cette excrétion.

1227. **Applications techniques et conservation de l'urine.** — L'urine peut servir partout où le carbonate d'ammoniaque joue un rôle; aussi l'avons-nous vue employée en teinture dans les cas où l'action de ce sel est nécessaire. A ce point de vue, l'usage le plus considérable qu'on pourrait en faire serait incontestablement celui d'engrais. Malheureusement, on ne se préoccupe point assez de l'emploi utile de l'urine. Si l'on se souvenait que chaque kilogramme de ce liquide renferme à peu près la même quantité d'azote qu'un kilogramme de froment, et qu'un homme adulte en émet en moyenne 400 litres par an, on serait étonné d'une pareille insouciance; insouciance d'autant moins excusable que c'est déjà un fait acquis à l'art agricole que l'urine, convenablement employée comme engrais, est un des meilleurs agents de fertilisation.

L'urine ne fertilise pas seulement par son azote, mais aussi par ses matières fixes et spécialement par les phosphates. Aussi pourrait-on en rendre l'emploi plus commode, en isolant celles de ses parties qui sont les plus actives.

Si, d'après M. Boussingault, on introduisait dans une masse d'urine une certaine quantité de sulfate de magnésie, il se formerait peu à peu un dépôt qui renfermerait tout l'acide phosphorique et presque tout l'azote, sous la forme de phosphate ammoniaco-magnésien. Ce sel, représentant la partie essentiellement active de l'urine, serait d'un emploi beaucoup plus commode que cette dernière.

L'urine se putréfie, en vieillissant et engendre du carbonate d'ammoniaque, qui, par suite de sa volatilité, se perd en partie dans l'air et amoindrit la faculté fertilisante de l'urine elle-même. On prévient cette dispersion, en ajoutant à chaque hectolitre de liquide une demi-once (ou 15gr,295) d'acide sulfurique ou une once (ou 30gr,59) d'acide chorhydrique.

FÈCES.

Tout ce qui, chez l'homme et les mammifères, n'est pas absorbé dans le tube intestinal par le système lymphatique ou par le système veineux, constitue ce que l'on appelle les *fèces* ou les

excréments solides. On ne doit pas considérer ce résidu comme de la nourriture représentant la matière alimentaire ingérée, moins la portion qui a été absorbée, mais bien comme ce même résidu, altéré, modifié ayant acquis des propriétés et un aspect particuliers. D'ailleurs, à ce résidu excrémentitiel s'ajoutent les liquides sécrétés par les différentes parties du tube intestinal; en effet, on y trouve du mucus, de l'albumine, même de la bile.

1228. **Composition des excréments humains.** — On doit à Berzelius l'analyse suivante des excréments humains :

Eau				73,3
Matières solubles dans l'eau	Bile	0,9		5,7
	Albumine	0,9		
	Matières extractives	2,7		
	Chlorures, Carbonates, Sulfates alcalins.		1,2	
	Phosphates terreux			
Résidu insoluble des aliments digérés				7,0
Matières insolubles qui s'ajoutent dans le tube intestinal	Mucus			14,0
	Graisse			
	Résine biliaire, etc.			
				100,0

Il est inutile de dire que cette composition ne s'applique qu'au cas spécial dont s'est occupé l'analyste, mais elle suffit pour donner une idée des principes dont se composent les excréments.

M. William Marcet a trouvé dans les excréments une substance cristallisable, l'*excrétine*, très-soluble dans l'éther, moins soluble dans l'alcool, complétement insoluble dans l'eau, fusible vers 96°, et résistant à l'action des alcalis et des acides. Sa composition peut être représentée par la formule $C^{78}H^{78}SO^{2}$.

Le même chimiste a aussi trouvé dans les excréments l'*acide excrétolique*, corps olivâtre, soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans les lessives alcalines faibles et fusible vers 26°. Enfin, il a fait voir que les fèces contiennent des margarates, et que, sous un régime exclusivement végétal, il se forme beaucoup d'acide margarique, tandis que, sous un régime animal, il se forme beaucoup d'acide butyrique ; aussi n'a-t-il jamais trouvé de ce dernier acide, ni de l'excrétine, ni de la cholestérine dans les déjections des herbivores.

Les excréments du *crocodile* renferment de la cholestérine et point d'acide urique; le contraire a lieu chez le *boa*.

1229. **Caractères et composition des fèces méconiales.**

— Chez l'*enfant nouveau-né*, le canal intestinal contient une matière brune et poisseuse, le *méconium*, qui est évacuée, dans les premiers jours après la naissance, par suite, à ce que l'on dit, de l'action laxative du *colostrum*. Le méconium n'a généralement ni odeur, ni saveur. Il produit des taches difficiles à enlever par le lavage ; elles proviennent de la bile du fœtus à laquelle il faut aussi attribuer la *cholestérine*, qu'il contient toujours en quantité considérable. Les cendres du méconium ne diffèrent de celles des excréments ordinaires, que par des sulfates en moins ; aussi sont-elles exclusivement formées de chlorures, de carbonates alcalins et de phosphates terreux.

Voici l'analyse d'un méconium par M. Simon :

Cholestérine	16
Matière extractive et produits biliaires	24
Matière analogue à la caséine	34
Épithélium, mucus, albumine	26
	100

La composition des excréments doit varier suivant la nourriture ; aussi les fèces des herbivores diffèrent-elles de celles des carnivores. On s'aperçoit de ces différences lors de l'application des matières fécales à la culture des terres. Comme on mesure la valeur de cette sorte d'engrais par la quantité d'azote et de phosphates qu'ils contiennent, les agriculteurs savent que les excréments des herbivores sont moins azotés et moins phosphatés que ceux des omnivores, et que les excréments de ces derniers valent encore moins que ceux des carnivores.

1230. **Utilisation des déjections humaines.**—*a. Principe de leur désinfection*. Nous répéterons ce que nous avons dit à propos de l'urine : si, au lieu de gaspiller ou de dérober les excréments, on les ménageait pour les utiliser au profit de l'agriculture, nous pourrions tirer de nous-mêmes une grande partie des éléments qui serviraient plus tard à nous nourrir.

Il est vrai que, depuis quelque temps, les sciences, et particulièrement la chimie, se sont appliquées à écarter les obstacles qui entravent l'utilisation des matières fécales. Ces obstacles consistent dans la fétidité et dans les dangers d'asphyxie lorsqu'on remue de grandes masses de ces matières.

La chimie, en rendant les vidanges salubres, a fait faire un véritable progrès à l'hygiène publique et à l'agriculture. Cette dernière conquête scientifique est assez importante pour que nous lui consacrions les derniers moments de cette leçon.

Quand on se rappelle la composition des matières fécales humaines liquides et solides, on devine que, par leur décomposition, il doit se former du carbonate et de l'hydrosulfate d'ammoniaque ; l'urée contenue dans l'urine, le soufre qui fait partie de l'albumine et des détritus excrémentiels expliquent la formation de ces deux sels ; or, le premier est fétide, l'autre est fétide et asphyxiant à la fois ; il importe donc de les décomposer et de prévenir leurs effets délétères.

Pour atteindre ce but, on s'est servi principalement de protosulfate de fer ou couperose verte. Effectivement, lorsque dans nos laboratoires nous mêlons ensemble des dissolutions de tous ces sels, nous obtenons d'une part du sulfate d'ammoniaque, de l'autre part, du sulfure et du carbonate de fer.

$$\underbrace{AzH^3,HO,CO^2}_{\text{Carbonate d'ammoniaque.}} + \underbrace{FeO,SO^3}_{\text{Sulfate de fer.}} = \underbrace{AzH^3,HO,SO^3}_{\text{Sulfate d'ammoniaque.}} + \underbrace{FeO,CO^2}_{\text{Carbonate de fer.}}$$

$$\underbrace{AzH^3,HS}_{\text{Hydrosulfate d'ammoniaq.}} + FeO,SO^3 = AzH^3,HO,SO^3 + \underbrace{FeS}_{\text{Sulfure de fer.}}$$

Tous ces produits sont inodores, et le sulfate d'ammoniaque n'est pas volatil. On conçoit donc qu'en introduisant du sulfate de fer dans les fosses d'aisances au fur et à mesure que les matières fécales s'y accumulent, on prévienne le dégagement du carbonate et de l'hydrosulfate d'ammoniaque ; on conçoit également que ces deux sels se décomposeront lorsque, déjà formés dans les fosses, ils seront mis en contact avec une suffisante quantité du même réactif, au moment de la vidange.

Tels sont les principaux phénomènes chimiques qui ont pour résultat l'assainissement et la désinfection des matières fécales ; néanmoins, dans la pratique, on facilite l'action du sulfate de fer, en faisant intervenir d'autres substances, que, pour le cas actuel, on pourrait appeler auxiliaires.

b. Procédé de désinfection immédiate de M. Siret. C'est M. Siret, pharmacien à Meaux, qui, le premier, est parvenu à rendre praticable et à régulariser la désinfection préventive des fosses d'aisances. Il prépare une poudre composée de sulfate de fer, de sulfate de chaux, de houille, de goudron, de charbon de bois et de chaux vive, dont 15 à 18 grammes, introduits tous les jours dans les latrines, suffisent pour prévenir l'infection qui proviendrait des déjections journalières d'un seul individu. Le sulfate de

chaux agit comme le sulfate de fer; la chaux se trouve dans le mélange pour neutraliser le sulfate de fer que l'action de l'air rend acide[1]; le charbon est antiseptique, la houille et le goudron jouent le rôle d'opercules, en ce sens qu'ils s'étalent à la surface des liquides excrémentiels, entravent la sortie des gaz, et facilitent ainsi l'action chimique des sels neutres métalliques et terreux.

c. Procédé de désinfection immédiate de M. Paulet. M. Paulet, en se fondant sur les mêmes principes que M. Siret, a fait connaître un moyen immédiat de désinfecter les fosses au moment de la vidange. Il se sert d'un mélange de sulfate de fer et de savon, qu'il emploie dans la proportion de 3 à 3 ½ kilogrammes par hectolitre de matières fécales.

Le savon joue ici le même rôle (mais d'une manière encore plus heureuse) que la chaux, la houille et le goudron dans le mélange de M. Siret.

L'alcalinité propre au savon neutralise le sulfate de fer, et la réaction qui s'opère entre le sulfate d'ammoniaque et le savon lui-même, doit donner lieu à du savon ammoniacal, qui par sa nature grasse enduit la matière des vidanges et entrave le dégagement de leurs exhalaisons.

d. Procédé de désinfection préventive de M. Quesnet. Le procédé de désinfection le plus suivi consiste à enlever, au moyen d'une pompe, les liquides des fosses d'aisances, et à verser sur le dépôt pâteux environ 2 p. 0/0 de solution saturée de sulfate de sesquioxyde de fer mêlé de sulfate de cuivre.

M. Quesnet désinfecte et clarifie les liquides dans les fosses, en y mêlant une émulsion d'un demi-litre d'huile battue avec deux litres et demi de solution saturée de sulfate de zinc par hectolitre de liquide infect.

e. La méthode de désinfection préventive est la meilleure. Il est évident que la désinfection préventive est préférable à la désinfection immédiate. Dans le premier cas, le principe désinfectant a pu se mêler intimement avec les matières stercorales, et a préparé de cette manière une vidange commode. Dans le second cas, ce principe, agissant tout à coup sur de grandes masses, doit nécessairement rencontrer des obstacles éventuels qui entraveront son action, et rendront le résultat moins complet. En effet, le mélange désinfectant ne peut agir qu'autant qu'il est

[1] Il est indispensable que les sels métalliques désinfectants soient parfaitement neutres, autrement ils laisseraient echapper de l'hydrogène sulfuré.

mêlé avec la masse entière accumulée dans la fosse; mais le brassage des matières solides, qui forment un fond compacte et serré, devient très-difficile sur de grandes quantités de matières.

C'est donc à la méthode préventive qu'il faut donner la préférence. De cette manière on rend les vidanges inodores, et en même temps on évite la mauvaise odeur dans les appartements où se trouvent des latrines qui ne sont pas assez bien organisées pour empêcher la sortie des gaz.

f. Appareils de M. Huguin et de M. Bellicard pour séparer les déjections liquides des déjections solides. Ces procédés sont devenus plus efficaces et d'une application plus facile depuis qu'on a imaginé des appareils propres à opérer la séparation des solides et des liquides, de manière à désinfecter les premiers et à rendre les seconds impropres à se putréfier.

L'appareil de séparation de M. Huguin se compose de deux cylindres concentriques, dont l'espace annulaire est de 3 centimètres. Le cylindre intérieur, criblé de trous, retient les matières solides, et laisse échapper les liquides qui tombent dans le fond du vase extérieur, d'où elles passent dans le réservoir en tôle galvanisée.

Avant l'enlèvement définitif des liquides (eaux vannes), on introduit dans le réservoir une dissolution de sulfate de fer, et on agite pendant quelque temps. Les matières solides qui sont restées dans le tube central sont désinfectées par les procédés connus.

L'appareil de séparation inventé par M. Bellicard est construit d'après le principe que les liquides, dans leur chute, s'écartent un peu de la verticale et suivent les sinuosités de telle ou telle courbe, tandis que les solides tombent au contraire verticalement.

RÉSUMÉ.

1215. Dans les *maladies inflammatoires*, la proportion de l'*urée* varie, mais en général elle augmente; l'*acide urique* augmente toujours, tandis que les sels, les sulfates exceptés, diminuent constamment.

1216. L'urine des *phthisiques* est riche en acide urique, comme celle des phlegmasies; en outre, elle contient beaucoup de graisse. Les *hydropiques* et les malades de *néphrite albumineuse* émettent de l'urine pauvre en urée, mais riche en albumine. Dans l'*ictère* l'urine est colorée par de la bile, et dans le *diabète sucré* on y remarque toujours du glucose et de l'acide hippurique. L'*urine* dite *chyleuse* renferme de l'albumine et de la

graisse. Dans l'*hippurie*, l'urine est riche en acide hippurique et contient peu d'urée; dans le *rachitis*, elle renferme beaucoup de phosphates et d'acidelactique, et l'urine des chlorotiques est dépourvue de fer.

1217. On reconnaît les *calculs uriques* à la coloration pourpre que l'ammoniaque développe dans le résidu rosé que leur dissolution azotique laisse par l'évaporation.

1218. Les *calculs phosphatiques* dégagent de l'ammoniaque lorsqu'on les chauffe; ils sont fusibles, solubles entièrement dans l'acide hydrochlorique, et seulement en partie dans l'acide acétique. Les réactifs ordinaires décèlent l'acide phosphorique dans la dissolution hydrochlorique de ces calculs.

1219 et **1220** Les calculs d'*oxalate de chaux* sont reconnaissables au résidu de chaux vive qu'ils laissent lorsqu'on les calcine; ceux de *cystine*, à l'odeur alliacée qu'ils dégagent quand on les jette sur des charbons ardents

1221. On distingue les *calculs xanthiques* des *calculs uriques* à ce que le résidu de l'évaporation de la dissolution azotique des premières ne devient pas pourpre sous l'action des vapeurs ammoniacales.

1222 et **1223.** On détermine l'*urée* en évaporant l'alcool dans lequel on a fait digérer l'extrait de l'urine; le résidu repris par de l'acide azotique faible donne de l'*azotate d'urée.* Ce que l'alcool ne dissout pas est formé de *sels minéraux*, d'*urates* et d'*acide urique*. Si on le traite par de l'acide chlorhydrique et de l'alcool faible, tout se dissout, l'acide urique excepté.

Le microscope peut servir à reconnaître les sels dissous dans l'urine.

1224. L'acide azotique est le meilleur réactif pour découvrir l'*albumine* dans l'urine.

1225. On constate la *bile* dans l'urine en agitant le liquide avec de l'éther, qui prendra une couleur verdâtre; ou bien, en traitant le dépôt, que détermine dans l'urine l'acétate de baryte, par de l'acide chlorhydrique alcoolisé qui verdira à son tour.

On découvre l'*acide hippurique* en versant un peu d'acide chlorhydrique dans de l'urine concentrée par évaporation; au bout de plusieurs heures, il se déposera des cristaux d'acide hippurique.

1226. On dose le *glucose* contenu dans les urines soit par des procédés optiques, soit par la fermentation. Quand il ne s'agit que de constater sa présence, et quoique en très-petite quantité, on se sert de l'action à chaud de l'acide sulfurique sur le résidu que laissent quelques gouttes d'urine desséchées sur un tesson de porcelaine; ou bien, on se sert du bichlorure d'étain, ou du réactif de Frommherz.

Le fer est décelé par le prussiate jaune de potasse.

1227. L'urine sert comme engrais, ou comme carbonate d'ammoniaque dans les ateliers de teinture.

1228. Les fèces renferment de l'*excrétine* ($C^{78}H^{78}SO^2$), de l'*acide excrétolique*, des margarates, de l'acide butyrique, de la bile et quelquefois de la cholestérine. L'acide butyrique est propre aux fèces des carnivores, l'acide margarique à celles des herbivores.

1229. Le *méconium* est remarquable par sa richesse en cholestérine.

1230. On utilise les déjections, en les faisant servir comme engrais. Les principes essentiellement désinfectants des fèces sont les sels métalliques pouvant donner naissance à des sulfures insolubles.

LXXXIIe LEÇON

PEAU ET SES PROLONGEMENTS.

SOMMAIRE. — 1231. Constitution de la *peau* : (*a*) *épiderme* ou *cuticule*; (*b*) *tissu papillaire*; (*c*) *peau*. — FABRICATION DE LA COLLE FORTE ET DE LA GÉLATINE. — 1232. Matières premières de la colle forte et leur préparation : *colles-matières*. — 1233. Traitement des colles-matières, ou leur transformation en colle forte. — 1234. Colle forte obtenue par les os. — 1235. Caractères et usages des bonnes colles fortes. — 1236. Préparation de la *colle de poisson* ou *ichthyocolle*. — 1236 *bis*. Préparation de la *colle forte liquide* de M. Bœttger et de M. Dumoulin. — 1237. Préparation de la *gélatine*. — 1238. Propriétés chimiques de la gélatine et de la *chondrine*. — 1239. Préparation, propriétés et constitution de la *glycocolle* ou *sucre de gélatine*. — RÉSUMÉ.

Nous nous proposons, désormais, d'examiner l'animal dans son ensemble. Nous commencerons par son enveloppe, la peau; nous étudierons ensuite la matière nerveuse, qui est pour ainsi dire le véhicule de la vie sensitive; puis, nous examinerons la substance musculaire, qui joue un si grand rôle dans la locomotion; enfin, nous nous occuperons des os, qui constituent la charpente ou le point d'appui de tous les organes.

1231. Constitution de la peau. — La *peau* se compose principalement de trois parties :

1re L'*épiderme* ou *cuticule*;
2e Le *tissu papillaire*, ou *réticulaire* ;
3e Le *derme*, ou *vraie peau* [1].

a. *Épiderme ou cuticule*. L'épiderme forme un feuillet mince, étalé sur le derme; il est parsemé d'une multitude de petits trous, dont les uns laissent passer les poils et les autres donnent issue à la matière de la transpiration. L'épiderme se détache du tissu papillaire par la macération dans l'eau et aussi par l'effet

[1] La peau se continue avec les membranes muqueuses qui revêtent l'intérieur des cavités du corps. Celles-ci, comme la peau, sont formées d'un derme et d'un épiderme cutanés. L'épiderme des membranes muqueuses est désigné sous le nom d'*épithélium*.

des inflammations cutanées. Dans certaines parties du corps, telles que la plante des pieds et la paume des mains, l'épiderme a plus d'épaisseur et se compose de plusieurs feuilles superposées; sa texture est lamelleuse, et il est dépourvu de vaisseaux et de nerfs.

Chauffé à une forte chaleur, l'épiderme fond sans se boursoufler, prend feu et brûle avec une flamme claire; quand il est resté longtemps dans l'eau, il devient cassant, et lorsqu'on le fait bouillir avec ce liquide, il ne se racornit ni ne se dissout; mais il est très-épais et il se partage en plusieurs lamelles formées de cellules à noyaux.

L'acide sulfurique concentré ramollit d'abord l'épiderme, met en évidence la constitution cellulaire de ce tissu, puis le dissout : de là vient que cet acide produit la sensation d'un corps huileux quand on frotte les doigts les uns contre les autres, après les y avoir trempés.

L'acide azotique l'attaque moins facilement, mais il lui communique une couleur jaune qui persiste jusqu'à ce que l'épiderme soit usé.

L'épiderme est facilement dissous par les alcalis caustiques, qui à leur tour en décèlent la constitution cellulaire avant de le dissoudre; aussi les personnes qui gardent longtemps leurs mains dans la lessive y acquièrent une sensibilité douloureuse. L'action des sels rend l'épiderme sec et rude. Les sulfures alcalins, les nitrates d'argent ou de mercure lui communiquent différentes colorations permanentes, qui finissent par devenir très-foncées ou noires. Diverses couleurs végétales teignent l'épiderme pendant qu'il adhère encore à la peau vivante. On en a un exemple dans les tatouages.

L'épiderme s'accumule quelquefois sur différents points du corps et forme ce que l'on appelle les *callosités.* La *matière cornée* est également considérée comme une dépendance de l'épiderme; aussi les cornes, les ongles, les griffes et les sabots des animaux présentent-ils une composition et des propriétés qui ressemblent considérablement à la composition et aux propriétés de l'épiderme. Tous ces tissus sont formés de cellules ou de vésicules à noyaux, qui, au lieu de se développer davantage, comme les cellules d'autres organes, se dessèchent et ne demeurent agglutinés qu'à la faveur d'une substance intercellulaire peu connue. Indépendamment de cette substance, M. Lehmann admet dans ces tissus trois autres principes chimiquement différents, savoir : la

matière qui constitue la membrane des cellules et qui est lente à se dissoudre dans les alcalis, le contenu des cellules et le noyau qui se dissolvent plus aisément, enfin, les *granules* absolument insolubles dans des liqueurs alcalines.

On doit à M. Schœrer l'analyse des cornes de buffle et des ongles d'hommes. M. Tilanus a analysé de son côté les cornes de vache. Voici les résultats de leurs expériences :

	Ongles d'hommes.	Cornes de buffle.	Cornes de vache.
Carbone	51,09	51,40	50,94
Hydrogène	6,82	6,78	6,65
Oxygène, Soufre	25,18	24,39	26,13
Azote	16,91	17.43	16,28
	100,00	100,00	100,00

Ces matières, étant très-riches en azote, sont employées comme des engrais doués d'une action lente, mais durable. La corne est employée principalement pour la fabrication des ouvrages tournés ou moulés, pour celle de limbes gradués, des instruments de physique, des échelles géométriques, etc., etc.

Bien qu'on ne puisse rapprocher la formation des *poils*, des *cheveux* et des *plumes* de celle de la matière cornée, cependant on ne sépare pas ces substances sous le rapport de leur composition et de leurs réactions. Ces productions naissent du côté interne de la peau, qu'elles traversent par des canaux particuliers.

Chaque poil se compose d'un tube entouré extérieurement de petits prolongements écailleux dont les pointes regardent l'extrémité libre du poil. Le canal renferme un organe délié qui élabore des liquides et qui, dans certaines maladies (plique polonaise), se gonfle assez pour laisser suinter, quand on le coupe, un liquide quelquefois sanguinolent.

D'après les recherches anatomiques, les tiges des cheveux seraient formées d'une *pellicule épidermique* composée de petites écailles imbriquées, transparentes, quadrangulaires, insolubles dans les alcalis et dans l'acide sulfurique concentré; d'une *substance corticale* ou fibreuse résoluble, sous l'action de l'acide sulfurique tiède, en fibres aplaties qui se subdivisent à leur tour en plaques allongées renfermant un noyau de couleur foncée, et se dissolvant dans les alcalis à la suite d'une longue digestion, sauf les noyaux allongés; d'une *substance médullaire* composée de cellules serrées les unes contre les autres, disposées en séries rectilignes et renfermant un noyau rudimentaire arrondi.

M. Morin, de Genève, a fait des études microscopiques sur les cheveux humains et les poils de certains animaux (*Journal de pharmacie et de chimie*, 3[e] série, tome XXII, page 251), desquelles il résulte qu'on ne trouve, ni dans la forme des bulbes, ni dans les ramifications épidermiques de la tige, ni dans la grosseur, un caractère qui distingue positivement les poils de l'homme de ceux des animaux; et bien que la transparence soit générale dans les poils humains, tandis qu'elle manque complétement dans un grand nombre d'animaux, et qu'elle n'est que partielle dans quelques autres, ces différences ne sont pas absolues au point qu'on en puisse tirer des conclusions rigoureuses. Toutefois, la forme assez généralement conique des poils d'animaux, de la base à la pointe, peut être employée utilement pour les faire distinguer des cheveux, dont la forme est cylindrique.

Les différentes couleurs des poils dépendent d'une graisse diversement colorée. Les poils noirs contiennent une huile gris verdâtre, les rouges une huile rouge, les blancs une huile incolore.

Suivant M. Lehmann, la couleur blanche des cheveux tient à la présence d'une grande quantité d'air, et la proportion de fer qu'ils contiennent n'a point d'influence sur leur couleur.

Voici la composition moyenne des cheveux et des poils :

Carbone	50,0
Hydrogène	6,4
Azote	17,0
Soufre	5,0
Oxygène	21,6
	100,0

Les matières fixes minérales dont se composent leurs cendres sont les oxydes de fer et de manganèse, le phosphate et le carbonate de chaux, beaucoup de silice. La cendre des cheveux et des poils blancs, contient, en outre, du phosphate de magnésie.

Les réactions chimiques de la matière pileuse sont à peu près les mêmes que celles de la corne et de l'épiderme ; aussi voit-on les poils se colorer sous l'action de certains sels métalliques et de certaines matières végétales [1]; on les voit se dis-

[1] On teint en noir les cheveux, et surtout la barbe, au moyen d'une dissolution éthérée d'azotate d'argent, ou mieux encore en les frottant avec une pommade formée de nitrate d'argent, d'hydrate de chaux, de graisse et d'huile. C'est par ce

soudre par l'action des alcalis caustiques [1], fondre par la chaleur, etc., etc.

Les plumes sont aux oiseaux ce que les poils sont aux mammifères; elles se composent de deux parties : la barbe et le tuyau. Voici leur analyse d'après M. Scheerer :

	Barbe de plume.	Tuyau de plume.
Carbone	52,47	52,42
Hydrogène	7,11	7,21
Azote	17,68	17,89
Oxygène et soufre	22,74	22,48
	100,00	100,00

Il résulte des recherches de M. Gorup-Besanez, que la silice est aussi indispensable aux plumes que le phosphate de chaux aux os.

La quantité de cendre que laisse la barbe de plume s'élève à 4 p. 0/0 et cette cendre renferme 30 à 40 p. 0/0 de silice.

La tige et la moelle des plumes sont moins riches en principes minéraux et en silice que les barbes.

Toutes ces cendres renferment du fer, et ce sont les plumes du perroquet qui en renferment le plus. Avec le fer et la silice on trouve constamment des phosphates, mais point de sulfates ni de chlorures.

Les écailles des reptiles paraissent formées de la même substance que les cornes et les poils; cependant, elles sont moins destinées à abriter du froid le corps qu'à le garantir des chocs extérieurs.

Quant aux écailles des poissons, nous en parlerons en même temps que des os.

b. Tissu papillaire. Le tissu papillaire couvre le côté externe de la peau proprement dite et se trouve immédiatement entre elle et l'épiderme; il est mince, mou et extrêmement sensible; il est composé de vaisseaux et de nerfs qui pénètrent à travers

dernier moyen qu'on noircit les taches blanches qui se produisent sur le dos des chevaux à la suite des blessures occasionnées par la pression de la selle.

Une autre manière de noircir les poils consiste à faire une bouillie avec une partie de minium, quatre parties de chaux éteinte, et une faible dissolution de bicarbonate de potasse. On en enduit les cheveux qu'on recouvre avec un bonnet de taffetas ciré.

Dans les deux cas, la coloration tient à la formation d'un sulfure plombique aux dépens du soufre des poils.

1 L'action des *épilatoires* est fondée sur cette propriété. Les Turcs détruisent leurs cheveux en les couvrant pendant longtemps d'une pâte faite avec une partie d'orpiment, neuf parties de chaux et de l'eau.

la peau et se répandent à sa surface pour y devenir le siége du toucher.

La matière qui colore diversement la peau chez les différents peuples se trouve dans le tissu papillaire. On n'a pas encore essayé de l'isoler; on sait seulement qu'elle se trouve dissoute dans la graisse.

Lorsque la peau est détruite par une cause quelconque, le corps papillaire ne se régénère pas; la portion perdue est remplacée par du tissu cellulaire, et le lieu qu'elle occupait reste sans couleur; c'est ce que l'on appelle une *cicatrice*.

c. Peau. La *peau* proprement dite (corium) enveloppe immédiatement les muscles et les os; elle forme un tissu d'innombrables fibres très-déliées qui se croisent dans toutes les directions possibles, et laissent entre elles une multitude de petites ouvertures qui, plus larges au côté interne, se rétrécissent en gagnant la surface. La peau n'a pas la même épaisseur partout; elle est plus épaisse au dos que sur le ventre; dans beaucoup d'endroits, on trouve immédiatement au-dessous d'elle une couche épaisse de tissu cellulaire plein de graisse, qui contribue beaucoup à rendre la température des parties sous-jacentes indépendante de celle de l'air extérieur.

La peau, débarrassée de tout ce qui lui est étranger, devient, par la dessiccation, jaunâtre, demi-translucide et roide, mais flexible et non cassante; quand on la plonge dans l'eau, elle reprend sa mollesse primitive; à la température ordinaire, elle est insoluble dans l'eau; mais si on la fait bouillir longtemps, elle se ramollit, puis devient muqueuse et translucide, et enfin elle se dissout; après le refroidissement la dissolution se prend en gelée et forme ce qu'on appelle la *gélatine* : la peau est alors convertie en *colle*.

La rapidité avec laquelle se dissout la peau de différents animaux varie beaucoup. La peau des animaux forts et adultes tarde à se convertir en colle. Celle des poissons, des petits oiseaux et des petits mammifères se dissout aisément, de manière qu'il suffit de la tenir longtemps humectée avec de l'eau à 20° ou 25° pour qu'elle se convertisse en une gelée qui se solidifie avec peine et reste à demi liquide.

La peau n'est point dissoute par l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les essences; mais les acides et les alcalis étendus à un certain degré la convertissent en colle, même à la température ordinaire.

Lorsqu'on abandonne, dans une dissolution de persulfate de fer ou de bichlorure de mercure, de la peau ramollie, elle se combine peu à peu avec le sel métallique et devient imputrescible. C'est en utilisant cette propriété que l'on conservait jadis les cadavres.

La peau devient également imputrescible lorsqu'on la plonge dans une infusion de quelque plante contenant du tannin; elle se *tanne*, comme on dit.

Les propriétés les plus remarquables de la peau sont donc : 1° de se transformer en colle; 2° de se tanner. C'est sur ces deux propriétés que sont fondées deux grandes industries : la *fabrication de la colle* et la *tannerie*. Nous avons déjà parlé de cette dernière (1089 à 1092) : il nous reste à parler de la première.

FABRICATION DE LA COLLE FORTE ET DE LA GÉLATINE

La peau n'est pas la seule matière employée pour la préparation de la colle : tous les tissus animaux qui, par l'ébullition, se dissolvent dans l'eau peuvent servir à cette fabrication. Cependant, nous verrons plus tard que les produits provenant des cartilages, bien que semblables pour l'aspect à celui qui provient des autres parties, en diffèrent néanmoins sous le rapport des propriétés chimiques.

Les diverses colles fortes et la gélatine sont, pour le chimiste, une seule et même chose; mais il n'en est pas ainsi pour les arts; aussi diviserons-nous notre étude en deux parties : la première comprendra les *colles fortes*, la seconde la *gélatine alimentaire*.

1232. **Matières premières de la colle forte et leur préparation (colles-matières).** — Voici la liste des matières premières destinées à être converties en colle, et dont la préparation préalable constitue une branche particulière d'industrie.

MATIÈRES PRINCIPALES QUI SERVENT A LA FABRICATION DE LA COLLE, ET LEUR RENDEMENT.

NOM DE LA MATIÈRE.	Rendement en colle.
Brochettes [1]	44 à 45 o/o
Buénos-Ayres [2]	56 à 60
Patins [3]	35
Nerfs [4]	15 à 18
Rognures des parcheminerics	62
Rognures des tanneries	38 à 42
Surons d'indigo [5]	50 à 55
Peaux de têtes de veaux	44 à 48

Lorsqu'on ne peut se servir des *colles-matières* fraîches, on en prévient l'altération en les faisant macérer pendant deux à trois semaines dans un lait de chaux que l'on renouvelle plusieurs fois; ensuite on les égoutte et on les sèche en plein air.

L'eau de chaux sert à dissoudre le sang et quelques parties molles; elle attaque l'épiderme et prédispose le tissu à se transformer plus rapidement en colle.

Avant d'employer les *colles-matières*, on les immerge de nouveau dans un lait de chaux faible où elles doivent se gonfler. On les rince et on les met à égoutter sur des claies afin de carbonater la chaux libre dont elles sont imprégnées, chaux qui altérerait la colle au moment de son extraction.

1233. **Traitement des colles-matières ou leur transformation en colle forte.** — Les colles-matières, ainsi préparées, sont introduites dans une chaudière placée directement au-dessus du foyer, et dont le fond, bombé intérieurement, est muni d'un robinet à sa partie la plus déclive; elles sont soutenues par une espèce de double fond, criblé et suspendu, de sorte qu'elles ne se trouvent jamais en contact avec les parois frappées par la flamme; leur volume doit être assez grand pour que la chaudière en soit comble, et l'eau qu'on y ajoute ne doit pas dépasser les deux tiers de la hauteur de la chaudière elle-même. Si l'eau est déjà chaude, l'opération n'en marche que plus vite. Aussi utilise-t-on, à cet effet, la chaleur perdue du fourneau.

Tout étant disposé, on allume le feu sous la chaudière. Dès

[1] Pellicules minces que le mégissier enlève sur les peaux.
[2] Rognures de cuirs étrangers, et attaches des caisses d'emballage venant du Brésil
[3] Gros tendons de la partie postérieure des jambes du bœuf.
[4] Tendons tirés des jambes et des parties charnues des chevaux.
[5] Peaux épaisses qui servent à emballer l'indigo.

que l'ébullition commence, les matières s'affaissent, le liquide augmente et finit par les submerger. On renouvelle alors les surfaces, en agitant la masse avec une spatule en bois, et en soutirant une partie de la dissolution qu'on verse de nouveau dans la chaudière. On termine l'opération, soit en fractionnant les produits de la dissolution de manière qu'ils restent le moins possible sur le feu, soit en ajoutant en une seule fois toute la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre la colle. On prolonge la cuite jusqu'à ce que toutes les matières soient fondues.

Le premier procédé donne les meilleurs produits; l'autre donne des produits d'assez belle apparence, mais de qualité inférieure; cette différence tient à ce que la colle qui s'est formée pendant les premières heures de l'opération, restant exposée jusqu'à la fin à la température de l'ébullition, s'altère inévitablement.

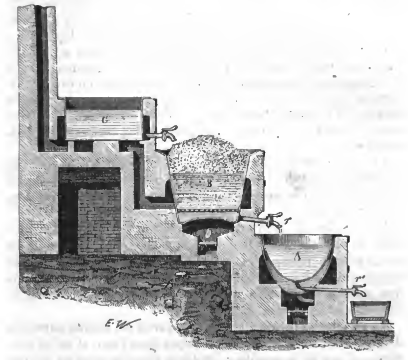


Fig. 251. — Appareil pour la fabrication de la colle forte.

Lorsqu'on opère par la méthode des produits fractionnés, on emploie l'appareil qui est représenté par la figure 251.

La chaudière inférieure A est un bain-marie qui sert à la clarification de la colle. La chaudière intermédiaire B est chauffée par un fourneau particulier, et elle est destinée à l'extraction de la colle. La chaudière supérieure C, chauffée à flammes perdues, fournit l'eau d'alimentation.

Dès que le liquide contenu dans la chaudière B est assez concentré pour se prendre en gelée consistante, en se refroidissant, on arrête le feu en *o*, puis on ouvre le robinet *r*; le liquide passe alors dans la chaudière A, déjà chauffée à plus de 100°, où il doit séjourner pendant quatre à cinq heures. Dans ce laps de temps il se clarifie, laisse déposer toutes les impuretés qu'il tenait en suspension, et il se prépare à être soutiré par le robinet *r'* pour entrer dans les moules.

Pendant que le dépôt se fait, on remplit de nouveau la chaudière B avec de l'eau chaude, et on continue l'ébullition jusqu'à ce que l'on ait obtenu une seconde solution gélatineuse suffisamment concentrée, que l'on fait passer à son tour en A. Enfin, on répète une troisième opération, mais comme le liquide que l'on obtient en dernier n'est plus assez dense pour se prendre en masse, on le concentre par l'addition des rognures de colle d'une opération précédente. Si cela ne suffit pas, on évapore vivement la solution, et dès qu'elle est assez concentrée, on la clarifie, en y ajoutant peu à peu $\frac{1}{100}$ d'alun en poudre, et en laissant la masse en repos pendant quatre à cinq heures avant de la soutirer.

Les trois cuites successives donnent évidemment des colles de qualités différentes; cependant, celles qui proviennent des deux dernières sont encore supérieures à la colle préparée par une cuisson continue.

Les moules où l'on reçoit la dissolution qui sort de la chaudière A, sont ordinairement en bois de sapin, et ont une forme rectangulaire légèrement pyramidale. Leur emplacement doit être maintenu à une température aussi basse que possible, pour que, au bout de douze à dix-huit heures, la dissolution qu'ils contiennent se prenne en gelée.

On détache les pains gélatineux des parois des moules au moyen d'une grande lame de couteau trempée dans l'eau, et on les renverse sur une table mouillée. On divise alors les pains en feuilles horizontales au moyen d'un fil de cuivre tendu sur un châssis et guidé par des règles entaillées à des distances égales à l'épaisseur voulue de la feuille de colle.

On dispose ensuite ces feuilles sur des filets enclavés dans des châssis que l'on place les uns au-dessus des autres, à 8 ou 10 centimètres de distance. Pour rendre l'action de l'air plus égale, on a soin de retourner les feuilles deux ou trois fois par jour.

La dessiccation de la colle est la partie la plus délicate de la fabrication. Une température trop élevée ramollit la colle, qui passe à travers les mailles; un froid intense ou un vent sec et chaud la font fendiller; un orage peut lui faire subir une espèce de fermentation, un brouillard la pique.

Il ne faut donc fabriquer de colle ni par les grandes chaleurs, ni par les grands froids, les saisons les plus favorables sont le printemps et l'automne.

En sortant du séchoir, les feuilles sont encore trop souples; on en achève la dessiccation dans une étuve; enfin, on les lustre, en les plongeant une à une dans l'eau chaude et en les frottant avec une brosse humide; il ne reste plus qu'à les dessécher de nouveau dans une étuve.

1234. **Colle forte obtenue par les os.** — Les os peuvent aussi servir à la fabrication de la colle. A cet effet, on emploie ou les acides ou la vapeur. Nous parlerons de ce dernier moyen, en nous occupant de la gélatine alimentaire, pour le moment, nous ne fixerons notre attention que sur l'action des acides.

On sait que les os sont formés de matière animale, de phosphate et de carbonate de chaux; comme ces sels sont solubles dans l'acide chlorhydrique, on peut, au moyen de cet acide, les séparer de la matière animale; celle-ci, soumise à une longue ébullition, se transforme en colle.

Avant de soumettre les os à ce traitement, il faut les dégraisser, en les faisant bouillir dans l'eau; dès qu'ils sont ramollis par l'action de l'acide, ou en d'autres termes dès qu'ils ont perdu toute la partie minérale, on les lave avec soin, puis on les fait macérer pendant plusieurs jours dans un lait de chaux ou dans une faible solution de carbonate de soude; ils sont ensuite séchés et emmagasinés pendant un certain temps, pour que la chaux, dont ils pourraient être imprégnés, passe à l'état de carbonate. Après ces préparatifs on les transforme en colle par les procédés ordinaires.

Bien que la colle ainsi préparée soit d'excellente qualité, et que son rendement soit relativement considérable (22 à 23 p. 0/0 d'os), toutefois on n'en fabrique guère par ce procédé, auquel on préfère celui par la vapeur : dans ce dernier cas, la partie miné-

rale des os n'est pas perdue, et peut servir à la confection du noir animal.

1235. **Caractères et usages des bonnes colles fortes.—** Les colles bien fabriquées sont peu ou point colorées, assez claires, à cassure conchoïde, les bords des feuilles sont un peu ondulés, elles doivent être très-peu hygrométriques, et ne pas se ramollir dans les temps humides; plongées dans l'eau froide, elles doivent se gonfler beaucoup sans se dissoudre. Les meilleures colles sont les plus tenaces. Voici la liste des colles commerciales rangées suivant le degré de leur ténacité :

1° Colle Payen, première cuite;
2° Colle forte des os;
3° Colle Payen, deuxième cuite;
4° Colle façon anglaise;
5° Colle Payen, troisième cuite;
6° Colle de Flandre blonde, ou de Hollande;
7° Colle de Givet, façon anglaise;
8° Colle façon Givet;
9° Colle de Paris, ou des chapeliers.

Il est assez curieux que la colle qui jouit de plus de faveur soit celle qui occupe le huitième rang, tandis que celle qui est au premier rang a été tellement dédaignée qu'on n'en fabrique plus aujourd'hui. La cause de cette préférence tient à ce que les consommateurs croient que la transparence est un indice de la bonne qualité; cependant il est prouvé que ce caractère augmente à mesure que la ténacité diminue, et que celle-ci est d'autant plus grande que l'ébullition des colles-matières a été plus courte, ce qui revient à dire que les colles préparées par la méthode des produits fractionnés, celles qui ne sont jamais très-transparentes, sont toujours meilleures que celles que l'on prépare par le procédé continu et dont la transparence est très-marquée; or, la *colle façon Givet* est justement préparée par cette dernière méthode; elle est transparente parce qu'elle est peu tenace, et elle vaut moins que les autres, auxquelles on la préfère.

Les applications de la colle sont très-nombreuses; voici la liste des principales :

Menuiserie, ébénisterie;
Apprêts, tissus, gazes, rubans;
Peinture, détrempe;

Papiers peints, cartons;
Bains gélatineux, clarification;
Capsules pharmaceutiques;
Perles fausses;
Papier glacé;
Fleurs artificielles;
Taffetas adhésifs;
Pains à cacheter;
Rouleaux d'imprimerie;
Montage de pierreries, écaille factice;
Raccommodage de la porcelaine[1].

Plusieurs des industries qui figurent dans cette liste n'emploient, à proprement parler, que de la colle de poisson (*ichthyocolle*), mais cette matière n'est qu'une variété de la colle ordinaire.

1236. **Préparation de la colle de poisson ou ichthyocolle.** — On prépare la colle de poisson sur les bords de la mer Caspienne et des fleuves qui y ont leur embouchure. A cet effet, on trempe dans l'eau la vessie natatoire de tous les *acipensères* et plus particulièrement du grand esturgeon, on en sépare soigneusement la peau extérieure et on la débarrasse du sang dont elle est quelquefois recouverte; ensuite on la renferme dans une toile pour la pétrir, la ramollir et en faire des cylindres que l'on contourne en forme de lyre; ces cylindres sont desséchés à une basse température, et enfin blanchis avec du gaz acide sulfureux.

Les Moldaves suivent un autre procédé; ils coupent par petits morceaux, la peau, l'estomac, les intestins et la vessie natatoire de l'esturgeon; ils les font d'abord macérer dans l'eau, puis bouillir doucement; la gelée obtenue de la sorte est étendue en couches peu épaisses, pour qu'elle se dessèche et acquière l'apparence d'un parchemin; on l'amollit alors avec un peu d'eau, puis on la roule en cordons, ou bien on lui donne la forme de tables aplaties. L'ichthyocolle moldave est peu estimée.

Il paraît que la vessie natatoire des *morues* fournirait une ichthyocolle de bonne qualité, et parmi les nombreuses variétés de poissons qui peuplent nos étangs et nos rivières, il n'en est presque aucune dont les parties membraneuses ne pussent servir à fabriquer de la colle parfaitement bonne.

[1] Pour raccommoder la porcelaine, on dissout de la colle de poisson dans de l'acide acétique cristallisable, et on réduit la masse à la consistance d'une gelée. Cette gelée est appliquée sur les surfaces de rupture que l'on comprime ensuite pendant un certain temps.

La colle de poisson est peu altérable à l'air, coriace, d'un goût fade, presque insipide; macérée dans l'eau froide, elle se gonfle, se ramollit et se sépare en feuillets membraneux; elle se dissout dans l'eau bouillante et se prend par le refroidissement en une gelée blanche demi-transparente. Si l'ichthyocolle n'est pas cassante, cela tient à son tissu fibreux et élastique.

1236 *bis*. **Préparation de la colle forte liquide de M. Boettger et de M. Dumoulin.** — On prépare une colle forte toujours liquide en dissolvant au bain-marie de la gélatine transparente avec un poids égal de vinaigre très-fort, un quart d'alcool et une petite quantité d'alun. Les fabricants de perles fausses emploient beaucoup cette colle, qui sert admirablement à réunir des fragments séparés d'os, de corne, d'écaille, de nacre.

M. Dumoulin a fait connaître le procédé suivant pour rendre incorruptible la dissolution de colle forte. On dissout au bain-marie 1 kilogramme de colle forte dite de Givet, ou mieux de Cologne, dans un litre d'eau. On verse peu à peu dans la dissolution 200 grammes d'acide azotique à 36°, puis on laisse refroidir.

Cette colle, qui reste liquide, se conserve indéfiniment; elle est très-commode dans les laboratoires où elle peut servir comme lut dans la préparation de divers gaz; à cet effet, on l'étend à l'aide d'un pinceau sur des bandelettes de linge.

1237. **Préparation de la gélatine.** — En 1681, Papin imagina un appareil (la marmite Papin) pour ramollir les os et en extraire, à l'aide de l'eau portée à une température très-élevée, la matière animale qu'ils renferment.

Longtemps après, plusieurs savants tentèrent de donner suite au projet de Papin, mais il était réservé à Darcet fils de réussir de la manière la plus complète.

Le procédé inventé par Darcet en 1817 consiste à exposer à l'action de la vapeur d'eau, dont la température ne doit pas dépasser 106°, les os concassés et contenus dans un manchon en toile métallique placé dans un cylindre en fonte hermétiquement fermé; la vapeur, dont l'arrivée est réglée par un robinet, pénètre les os, expulse la graisse (qui s'écoule pendant les deux premières heures), puis détermine la transformation du tissu cellulaire en gélatine; celle-ci se dissout immédiatement dans la vapeur condensée et se réunit au fur et à mesure dans la partie inférieure du cylindre, d'où on la soutire par un robinet.

L'expérience ayant appris qu'il fallait au moins quatre jours

pour extraire, à l'aide de la vapeur à faible tension, la matière organique des os, Darcet composa son appareil de quatre vases d'égale capacité, en tout semblables à celui que nous venons de décrire; en chargeant d'os un cylindre chaque jour et en recevant dans un même vase, à chaque tirage, les liqueurs qui s'écoulaient dès qu'on ouvrait les robinets de vidange des quatre cylindres, il obtint un ordre de travail régulier au bout du quatrième jour.

Il est de la plus haute importance de ne pas trop prolonger l'action de la vapeur, si l'on ne veut pas s'exposer à transformer une partie des matières animales en produits ammoniacaux. Il faut, en outre, entretenir toutes les parties de l'appareil dans le plus grand état de propreté, pour prévenir toute fermentation putride.

Enfin, les os frais de bœuf sont les seuls employés, ceux de veau, de porc et de mouton mêlés aux précédents nuisant à l'aspect et à l'odeur du bouillon.

Quand le travail a été bien conduit, le résidu de l'opération contient :

Phosphate et carbonate de chaux	90
Matière animale inattaquable par la vapeur, savon de chaux, et graisse libre	10
	100

Ce mélange, ajouté à des os neufs ou à des débris animaux, donne, par une calcination en vase clos, un excellent charbon animal.

L'opération marchant bien, on doit obtenir 900 litres de dissolution pour 60 kilogrammes d'os.

La dissolution gélatineuse pour la confection des bouillons doit contenir 10 à 12 grammes de gélatine par litre; elle doit être, en outre, sans saveur ni odeur. Pour la conserver, on l'acidifie légèrement avec du vinaigre ou de l'acide citrique, ou de l'acide tartrique, ce qui, en même temps, facilite sa prise en gelée quand on la concentre davantage.

L'usage de la gélatine alimentaire et des bouillons de gélatine se répandit dans un grand nombre de villes d'Europe; en Amérique même, on monta des appareils pour le service des hôpitaux et l'alimentation des classes pauvres. Le succès de cette nouvelle application fut d'abord général, et de nombreux rapports l'attestèrent. Plus tard, on souleva des objections dont la plus sérieuse

consistait à n'accorder à la gélatine qu'une faculté nutritive très-faible. Quoi qu'il en soit, l'opinion publique a fini par ne plus considérer ce produit comme un aliment très-substantiel.

En passant à l'état de gélatine, les matières animales ne perdent aucun de leurs éléments, mais elles perdent leur organisation, et partant une grande partie de leur faculté nutritive ; aussi la peau, les tendons, les cartilages suffisamment cuits nourrissent-ils plus que la gélatine qu'ils peuvent fournir.

1238. **Propriétés chimiques de la gélatine et de la chondrine.** — On admet deux variétés de gélatine, dont une porte le nom de *chondrine*. La *gélatine* proprement dite est préparée avec la peau, les tendons, les ligaments, le tissu cellulaire et les membranes séreuses.

La *chondrine* est tirée des cartilages permanents, tels que ceux des côtes, des articulations, des bronches et du nez ; on la tire aussi des cartilages des os avant l'ossification, de la cornée de l'œil et des os cariés [1].

Voici les formules que l'on a déduites de leur analyse :

$$C^{12}H^{10}Az^2O^4 = \text{Gélatine.}$$
$$C^{32}H^{26}Az^4O^{14} = \text{Chondrine.}$$

Ces deux substances n'existent pas toutes formées dans les animaux ; elles sont le produit de l'altération que certaines parties des animaux mêmes éprouvent sous l'action prolongée de l'eau bouillante.

La dissolution de gélatine n'est précipitée ni par l'alun, ni par l'acétate de plomb, ni par les acides. Une dissolution de chondrine donne lieu à la formation d'un dépôt lorsqu'elle est mise en contact avec ces réactifs. Cette différence suffit pour ne pas les confondre.

L'histoire de la chondrine n'étant pas encore suffisamment développée, ce que nous allons dire se rapportera exclusivement à la gélatine.

Par une longue macération dans l'eau, et surtout à une température de beaucoup supérieure à 100°, la gélatine perd la propriété de former de la gelée, et lorsqu'on évapore une solution

[1] Le tissu élastique qui constitue la membrane fibreuse médiane des artères, et notamment le *ligamentum nuchæ* de certains animaux, ne donne pas de gélatine par l'ebullition, et d'après les expériences de M. Tilanus, ce dernier organe n'appartient pas à la classe des substances protéiques. La partie cartilagineuse des os des rachitiques ne donne pas non plus de gélatine, ni de chondrine.

de gélatine ainsi altérée, il reste une masse jaunâtre, gommeuse, facilement soluble dans l'eau [1].

La gélatine contracte avec le tannin une combinaison insoluble qui, peu à peu, prend l'aspect d'une masse tenace, élastique, comparable au cuir.

Quand on fait agir le chlore sur une dissolution de gélatine, on obtient plusieurs corps chlorés qui représentent, d'après M. Mulder, des combinaisons de gélatine avec l'acide chloreux; ce qu'il y a de certain, c'est que ces corps renferment du chlore et plus d'oxygène que la gélatine.

Sous l'action de l'acide chromique, la gélatine donne naissance aux acides cyanhydrique, benzoïque, valérique, acétique, et à un cyanure organique (valéracétonitryle).

L'acide sulfurique concentré dissout la gélatine sans se colorer. Si l'on étend la dissolution et si on la fait bouillir pendant longtemps, on en retire une substance cristallisable connue sous le nom de *glycocolle*, ou de *sucre de gélatine*.

1239. **Préparation, propriétés et constitution de la glycocolle ou du sucre de gélatine.** — Nous avons déjà vu ailleurs (1185, *b*) que l'acide cholique, un des principes immédiats de la bile, peut engendrer la glycocolle. Le meilleur procédé pour obtenir cette substance est celui qui a été découvert par M. Dessaignes et qui consiste à faire bouillir de l'acide hippurique dans l'acide chlorhydrique (1212) : le premier se dédouble en acide benzoïque, qui se dépose par le refroidissement, et en glycocolle qui reste dans la liqueur à l'état de combinaison avec l'acide chlorhydrique. En décomposant cette combinaison par un alcali, en présence d'alcool absolu, on obtient la glycocolle sous forme cristalline.

Voici l'équation qui explique la métamorphose de l'acide hippurique :

$$\underbrace{C^{18}H^{8}AzO^{5},HO}_{\text{Acide hippurique.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{14}H^{5}O^{3},HO}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}}$$

La glycocolle a une saveur sucrée; elle est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool et l'éther; elle est neutre aux réactifs, quoiqu'elle se combine avec les acides et avec les bases.

Les expériences de M. Cahours paraissent montrer que la gly-

[1] C'est cette modification qui explique pourquoi la propriété adhésive de la colle forte diminue à mesure qu'on en réitère les fusions, surtout à feu nu.

cocolle est de l'*acide acétamique*. En effet, si l'on chauffe de l'acide monochloracétique avec une dissolution d'ammoniaque dans l'alcool affaibli, il se dépose du chlorhydrate d'ammoniaque et il se forme une quantité notable de glycocolle. Or, cette transformation est la conséquence du remplacement de Cl par AzH^2 ; si l'on formule donc l'*acide monochloracétique* par :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^2ClO^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2,$$

il faudra nécessairement formuler la *glycocolle* par :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^2(AzH^2)O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

Donc la glycocolle est de l'*acide acétamique*, comme l'*alanine* serait de l'acide *propionamique*, et la *leucine* de l'acide *caproamique* :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^5O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Ac. propionique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^4(AzH^2)O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Alanine (sarkocolle) ou acide propionamique.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^{12}H^{11}O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{A. caproïque.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^{12}H^{10}(AzH^2)O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Leucine ou acide caproamique.}}$$

La glycocolle, l'alanine et la leucine peuvent être toutes les trois préparées avec de la gélatine, ont les mêmes propriétés chimiques et quelques propriétés organoleptiques, telles que la saveur sucrée. Ces trois composés sont homologues entre eux, et ont pour isologues d'autres acides amidés, se rattachant à la *série benzoïque*, précisément comme eux-mêmes se rattachent à la *série formique*.

$\left. \begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2} \\ H \end{matrix} \right\} O^{2}$ — Ac. benzoïque. $\left. \begin{matrix} C^{14}H^{4}(AzH^{2})O^{2} \\ H \end{matrix} \right\} O^{2}$ — Acide benzamique.

$\left. \begin{matrix} C^{16}H^{7}O^{2} \\ H \end{matrix} \right\} O^{2}$ — Acide toluique. $\left. \begin{matrix} C^{16}H^{6}(AzH^{2})O^{2} \\ H \end{matrix} \right\} O^{2}$ — Acide toluamique.

$\left. \begin{matrix} C^{20}H^{11}O^{2} \\ H \end{matrix} \right\} O^{2}$ — Acide cuminique. $\left. \begin{matrix} C^{20}H^{10}(AzH^{2})O^{2} \\ H \end{matrix} \right\} O^{2}$ — Acide cuminamique.

Il est à remarquer que ces trois derniers acides amidés partagent, avec les trois acides amidés précédents, les mêmes propriétés chimiques fondamentales.

RÉSUMÉ.

1231. La peau se compose de trois parties : l'*épiderme*, le *tissu papillaire*, le *derme*.

L'épiderme a une structure lamellaire, et chaque lamelle est formée de cellules à noyaux, que l'acide sulfurique et les alcalis mettent en évidence; les *cornes*, les *ongles*, les *griffes*, les *sabots* sont encore formés de cellules à noyaux, agglutinées par une substance intercellulaire. Les cellules sont essentiellement formées de trois principes distincts : 1° la matière qui constitue la membrane des cellules; 2° le contenu des cellules et le noyau; 3° les granules.

Les *cheveux* et les *poils* ne se rapprochent de la matière cornée que par leur composition et leurs réactions. Les cheveux sont formés d'une *pellicule épidermique*, d'une *substance corticale* et d'une *substance médullaire*. Rien ne distingue les cheveux des poils des animaux, à cela près que les premiers sont cylindriques et que les derniers sont coniques.

Le *tissu papillaire* se trouve immédiatement entre la peau et l'épiderme; il est composé de vaisseaux et de nerfs, qui sont le siége du toucher, et il est associé à la matière colorante de la peau.

La *peau* est l'enveloppe des muscles et des os; elle est formée d'innombrables fibres très-déliées : une ébullition prolongée la fait passer à l'état de gélatine, en la rendant soluble dans l'eau. La peau devient imputrescible par l'action de certains sels métalliques et du tannin.

1232. On appelle *colles-matières* les différentes substances qui servent à la préparation de la *colle forte*. Elles se composent de peaux diverses et de tendons. Avant de les employer, on leur fait subir l'action prolongée du lait de chaux.

1233. Une longue ébullition des colles-matières dans de l'eau ordinaire les transforme en colle forte, qui reste dissoute dans l'eau. Si l'on retire la dissolution gélatineuse à mesure qu'elle se forme, en la rempla-

çant par de nouvelle eau, la colle forte sera de meilleure qualité que si l'on ne soutire pas le liquide, car la dissolution gélatineuse s'altère par une trop longue ébullition.

La dissolution des colles-matières est introduite dans des moules froids où, après 18 heures, elle se prend en gelée. Ces masses gélatineuses, une fois retirées des moules, seront coupées en feuilles, qu'on étendra sur des filets pour qu'elles sèchent.

1234. En faisant agir de l'acide chlorhydrique sur des os, la partie minérale se dissout, et la partie animale, se trouvant ainsi isolée, peut être convertie en colle forte à la suite d'une longue ébullition.

1235. Les colles fortes bien fabriquées sont peu colorées, diaphanes, très-peu hygrométriques. Leur cassure est conchoïde et les bords des feuilles doivent être ondulés; plongées dans l'eau, elles doivent se gonfler, mais non se dissoudre. Les meilleures colles sont les plus tenaces.

1236. La *colle de poisson*, ou *ichthyocolle*, n'est autre chose que la peau extérieure de la vessie natatoire des *acipensères*, qui a été pétrie dans l'eau et contournée en cylindres que l'acide sulfureux a blanchis. La colle de poisson est coriace et insipide; elle se gonfle dans l'eau et se sépare en feuillets membraneux. Sa dissolution dans l'eau bouillante se prend, par le refroidissement, en une gelée blanche demi-transparente.

1236 *bis*. En dissolvant au bain-marie de la gélatine transparente avec du vinaigre, de l'alcool et de l'alun, on a une colle forte toujours liquide, qui est très-employée par les fabricants de fausses perles.

1237. Les os de bœuf exposés, en vase clos, à l'action de la vapeur à 106° pendant 4 jours, abandonnent leur partie animale qui passe à l'état de *gélatine comestible*.

1238. Il existe une variété de gélatine, nommée *chondrine*, qui provient des cartilages permanents.

La *gélatine* ($C^{12}H^{10}Az^{2}O^{4}$) n'est précipitée ni par l'alun, ni par l'acétate de plomb, ni par les acides. La *chondrine* ($C^{32}H^{26}Az^{4}O^{14}$) est précipitée au contraire par tous ces réactifs.

Une dissolution de gélatine soumise à une longue ébullition, perd la propriété de se prendre en gelée par le refroidissement; le tannin la précipite, le chlore la dénature, en y introduisant de l'acide chloreux, et l'acide sulfurique la fait passer à l'état de *glycocolle*.

1239. La *glycocolle* ou *sucre de gélatine* ($C^{4}H^{5}AzO^{4}$), qu'on peut aussi obtenir au moyen de l'acide hippurique, est cristallisable, soluble dans l'eau, a une saveur sucrée, n'a aucune réaction et elle se combine avec les acides autant qu'avec les bases. Tout fait croire que la glycocolle n'est que de l'*acide acétamique* $\left(\left.\begin{matrix}C^{4}H^{2}(AzH^{2})O^{2}\\ H\end{matrix}\right\} O^{2}\right)$.

LXXXIIIe LEÇON

SUBSTANCE NERVEUSE. — SUBSTANCE MUSCULAIRE. — OS.

SOMMAIRE. — SUBSTANCE CÉRÉBRALE. — 1240. Composition immédiate de la *substance cérébrale* : (*a*) *acide cérébrique*, caractères et composition ; (*b*) *acide oléophosphorique*, ses caractères ; (*c*) autres principes de la substance cérébrale. — 1241. *Moelle épinière*, *moelle allongée* et *substance des nerfs*. — SUBSTANCE MUSCULAIRE. — 1242. Constitution des muscles : (*a*) *créatine*, sa préparation et ses propriétés ; (*b*) *créatinine*, ses propriétés ; (*c*) *sarkosine*, ses propriétés ; (*d*) *acide inosique*, ses caractères ; (*e*) *inosite*, ses caractères ; (*f*) *sarkine*, sa provenance ; (*g*) *xanthine*, ses caractères ; (*h*) autres principes des muscles. — 1243. Différence entre la *fibrine des muscles* et la *fibrine du sang*. — 1244. La faculté nutritive des deux fibrines n'est pas la même. — 1245. Appréciation erronée de la faculté nutritive de la viande cuite dans l'eau, et de la nature du bouillon. — 1246. Différence de goût et de pouvoir nutritif des viandes. — OS. — 1247. Constitution des *os*. — 1248. Préparation et propriétés de l'*osséine*, matière organisée des os. — 1249. *Principes minéraux des os*. — DENTS. — 1250. Constitution et composition des *dents*. — TEST, COQUILLES, ÉCAILLES. — 1251. Composition du *test des crustacés*, des *coquilles des mollusques* et des *écailles des poissons*. — SQUELETTE TÉGUMENTAIRE DES CRUSTACÉS OU CHITINE. MATIÈRE PRINCIPALE DE L'ENVELOPPE DE CERTAINS MOLLUSQUES TUNICIERS ET DE CERTAINS INFUSOIRES OU TUNICINE. — 1252. Préparation, propriétés et nature de la *chitine*. — 1252 *bis*. Préparation, propriétés et nature de la *tunicine*. — OS FOSSILES. — 1253. Constitution des *os fossiles*. — 1254. Formation des os. — 1255. Mutation physiologique des os. — OS MORBIDES. — 1256. Changements qu'éprouvent les os par suite de maladies. — 1257. Applications techniques des os. — RÉSUMÉ.

SUBSTANCE CÉRÉBRALE.

1240. Composition immédiate de la substance cérébrale. — Jusqu'à ces derniers temps, on s'est fait une idée peu exacte de la nature chimique de la *matière nerveuse*. M. Frémy, en faisant connaître la composition immédiate de la substance cérébrale, vient de répandre un peu de jour sur la nature de la matière nerveuse en général, car il n'existe pas de différence entre la matière de l'encéphale, celle de la moelle épinière et celle des nerfs proprement dits.

Voici la composition immédiate du cerveau de l'homme, d'après l'analyse de M. Frémy :

Eau		88
Albumine		7
Matières grasses	cérébrate, oléophosphate, oléate, margarate de soude ; margarine, oléine, cholestérine	5
		100

En définitive, on ne trouve dans le cerveau que de l'albumine, des matières grasses et des savons. De tous ces principes, l'*acide cérébrique* et l'*acide oléophosphorique* sont les seuls qui nous soient inconnus.

a. Acide cérébrique, ses caractères et composition. L'acide cérébrique est formé de grains cristallins blancs ; il se dissout dans l'alcool bouillant ; il possède, comme l'amidon, la propriété de se gonfler dans l'eau sans s'y dissoudre ; il fond à une température assez élevée et voisine de celle à laquelle il se décompose ; il brûle en répandant une odeur caractéristique et en laissant un charbon acide difficile à incinérer.

Voici sa composition d'après deux analyses faites par deux chimistes différents :

	FRÉMY.	THOMPSON.
Carbone	66,7	67,04
Hydrogène	10,6	10,85
Azote	2,3	2,24
Phosphore	0,9	0,46
Oxygène	19,5	19,41
	100,0	100,00

L'acide cérébrique est un acide très-faible ; il se rapproche des acides gras et des substances animales qui ont la propriété, comme l'albumine et la fibrine, de se combiner avec les bases.

b. Acide oléophosphorique, ses caractères. L'acide oléophosphorique est une huile jaunâtre, insoluble dans l'eau et dans l'alcool froid, très-soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant. En se combinant avec les bases, il constitue un corps qui possède toutes les propriétés de la masse que l'on retire du cerveau au moyen de l'éther ; il brûle à l'air et laisse un charbon fort acide imprégné d'acide phosphorique. Par une longue ébullition dans l'eau ou l'alcool, il se transforme en oléine et en acide phosphorique ; cette décomposition est accélérée par la présence d'un acide libre, et a lieu même à l'abri de l'air.

L'acide oléophosphorique contient environ 2 p. 0/0 de phosphore ; les bases le décomposent en acide oléique, acide phosphorique et glycérine ; sa constitution ne saurait être douteuse, c'est une combinaison d'acide phosphorique et d'oléine.

c. Autres principes de la substance cérébrale. M. Müller a trouvé dans la substance cérébrale humaine une petite quantité de *créatine,* beaucoup d'acide lactique, une petite quantité d'acides gras de la formule générale $C^nH^nO^4$, et une substance ayant beaucoup d'analogie avec l'acide cérébrique.

M. Orfila a fait connaître certaines réactions auxquelles donne lieu la substance cérébrale lorsqu'elle est mise en contact avec les acides sulfurique et hydrochlorique. D'après cet illustre toxicologiste, elles semblent suffisantes pour distinguer la matière cérébrale non-seulement de toutes les autres matières dont se compose le corps humain, mais encore de plusieurs autres substances, telles que gras d'herbivores, beurre, jaune d'œuf, fromage, matière des vomissements, etc., etc.

Ces observations ne pouvant trouver place ici, quoique d'un très-haut intérêt pour la médecine légale, nous renvoyons ceux qui voudraient les connaître au *Journal de pharmacie et de chimie,* livraison de septembre 1850.

1241. Moelle épinière. Moelle allongée et substance des nerfs. Nerfs. — D'après Vauquelin, la *moelle épinière* et la *moelle allongée* offrent la même composition que le cerveau, seulement elles renferment plus de matière grasse et moins d'albumine.

Les nerfs ne diffèrent du cerveau que par un peu plus de principe huileux.

Tandis que dans l'eau bouillante les nerfs se gonflent, les *ganglions,* dont la structure est plus compacte que celle des nerfs, se contractent : ce n'est que par une ébullition prolongée qu'on parvient à les ramollir. La potasse caustique les dissout à l'aide de l'ébullition.

SUBSTANCE MUSCULAIRE.

1242. Constitution des muscles. — Les muscles constituent la chair proprement dite. Leur structure est assez complexe, car, outre les fibres, qui en forment l'élément principal, on y rencontre du tissu cellulaire, du tissu adipeux, des vaisseaux sanguins, des vaisseaux lymphatiques, des nerfs, plusieurs sub-

stances organiques, telles que la *créatine*, la *créatinine*, l'*acide inosique*, l'*inosite*, la *sarkine*, la *xanthine*, enfin, des lactates, des phosphates solubles, de l'acide lactique, de l'acide oléophosphorique et des corps gras.

a. Créatine, sa préparation et ses propriétés. M. Chevreul a découvert la créatine, en traitant avec de l'alcool l'extrait aqueux de viande desséché dans le vide.

Pour préparer la créatine d'après le procédé de M. Liebig, on traite la viande hachée avec un poids égal d'eau froide : après avoir agité quelque temps le mélange, on l'exprime dans un sac de toile, et on se sert du liquide exprimé pour traiter une nouvelle quantité de viande. On chauffe ensuite le liquide à 100° pour coaguler l'albumine, on l'évapore après filtration, et on sépare le nouveau dépôt qui se forme. Lorsque la liqueur est réduite par l'évaporation au cinquième de son volume, on y verse de l'eau de baryte, on filtre encore, et on continue l'évaporation jusqu'à ce que le liquide soit réduit au $\frac{1}{20}$ de son volume primitif : abandonné à lui-même dans un endroit chaud, il engendre des cristaux de créatine qu'on lave à l'eau froide et à l'alcool, et qu'on redissout dans l'eau bouillante.

La créatine est en prismes rectangulaires brillants, nacrés, neutres, inodores et insipides, dont la densité est de 1,34 à 1,35 ; elle est soluble dans 74 parties d'eau froide, et très-peu soluble dans l'eau bouillante, où elle se dépose par le refroidissement. Sa formule est $C^8H^{11}Az^3O^6$, ou bien $C^8H^9Az^3O^4 + 2$ aq. Exposée à 100°, elle perd 18 p. 0/0 ou deux équivalents d'eau, et devient anhydre. Elle se dissout sans s'altérer dans les acides et les alcalis très-étendus ; mais lorsque ces agents sont concentrés, les premiers changent la créatine en *créatinine* ($C^8H^7Az^3O^2$) ; les seconds, en ammoniaque, acide carbonique et *sarkosine*. (Sarkocolle. Alanine. Acide propionamique $= C^6H^7AzO^4$ [1239].)

La transformation que la créatine éprouve sous l'influence des acides concentrés est le résultat de l'élimination de 4 molécules d'eau :

$$\underbrace{C^8H^{11}Az^3O^6}_{\text{Créatine.}} - 4HO = \underbrace{C^8H^7Az^3O^2}_{\text{Créatinine.}}$$

Celle que lui font éprouver les alcalis concentrés, semble au contraire être l'effet d'une assimilation d'eau. Effectivement,

$$\underbrace{C^8H^{11}Az^3O^6}_{\text{Créatine.}} + 2HO = \begin{cases} C^6H^7AzO^4 = \text{Sarkosine.} \\ 2\ \ H^3Az\ \ = \text{Ammoniaque.} \\ 2C\ \ \ \ O^2 = \text{Acide carbonique.} \end{cases}$$

Cependant, M. Dessaignes a trouvé des combinaisons définies de créatine et d'acides, telles que le nitrate, le sulfate et l'hydrochlorate, ce qui rapproche ce corps de la glycocolle, dont elle diffère toutefois par son inaptitude à se combiner avec les oxydes métalliques.

En chauffant une dissolution aqueuse de créatine avec de l'oxyde de mercure, M. Dessaignes a aussi obtenu l'oxalate d'un nouvel alcaloïde $C^4H^7Az^3,HO,C^2O^3 + 2$ aq; de même qu'il a obtenu un nouvel alcaloïde C^6H^3Az, en faisant traverser une dissolution de nitrate de créatine par de la vapeur nitreuse.

b. Créatinine, ses caractères.— La créatinine cristallise en prismes incolores : elle est plus soluble dans l'eau et dans l'alcool que la *créatine* ; elle a une réaction alcaline et une saveur caustique comme l'ammoniaque, forme des sels facilement cristallisables, et a toutes les propriétés génériques des alcaloïdes. Cette substance, qui paraîtrait n'être qu'un produit de laboratoire, a été trouvée par MM. Valenciennes et Frémy dans les muscles des vertébrés, tantôt libre, tantôt en combinaison avec l'acide phosphorique.

c. Sarkosine (*Sarkocolle. Alanine. Acide propionamique*), *ses caractères.* La sarkosine cristallise en prismes rhomboédriques droits, d'une transparence parfaite, a une saveur sucrée faiblement métallique, se combine avec les acides à la manière des alcaloïdes, et produit des sels très-bien caractérisés. Nous avons déjà vu que la sarkosine fait partie du même groupe où se trouvent la glycocolle et la leucine (1239).

d. Acide inosique, ses caractères. Les eaux mères, où s'est déposée la créatine, renferment l'*acide inosique*. Ce produit ne prend l'aspect cristallin que lorsqu'il est précipité de sa dissolution aqueuse par l'alcool ; il est doué d'un goût de bouillon très-agréable ; il est insoluble dans l'éther. Les *inosates* brûlés sur une lame de platine, se décomposent en répandant une odeur de rôti.

La formule de l'acide inosique libre est $C^{10}H^6Az^2O^{12}$.

Ce que l'on app lle *osmazome* doit très-probablement son goût et son odeur caractéristique à la présence de l'acide inosique.

e. Inosite, ses caractères. Dans ces mêmes eaux mères de la

créatine M. Scherer a trouvé l'*inosite*. Cette substance a une saveur très-sucrée et cristallise avec facilité. Desséchée à 100°, elle a la même composition que le glucose anhydre, la lactine et la sorbine; à l'état cristallisé, elle renferme 4 molécules d'eau, et sa formule devient alors $C^{12}H^{12}O^{12} + 4$ aq ; elle ne fermente pas, n'est pas colorée par la potasse, et ne réduit pas l'oxyde de cuivre. C'est probablement l'inosite qui, avec l'acide inosique, contribue à donner à la viande ce goût agréable où l'on démêle, comme on sait, quelque chose de sucré. Nous avons déjà considéré ailleurs (775) l'inosite comme un isomère du glucose.

f. Sarkine ou *hypoxanthine ; sa provenance.* M. Strecker a trouvé dans le suc de la viande une substance très-stable et cristallisable, à laquelle il a donné le nom de *sarkine*, et lui a assigné la formule $C^{10}H^{4}Az^{4}O^{2}$. Ce composé a les caractères des alcaloïdes.

g. Xanthine; ses caractères. Nous avons déjà trouvé la *xanthine*, sous le nom d'oxydexanthique parmi les calculs. M. Scheerer l'a observée dans la chair musculaire du bœuf, du cheval, des poissons, ainsi que dans plusieurs organes, tels que le foie, le pancréas, la rate, le cerveau, etc., etc. La xanthine pure est blanche avec une légère teinte jaunâtre. Chauffée dans un tube, elle décrépite en abandonnant un peu d'eau, devient grise, répand une odeur de cheveux brûlés et dégage du cyanhydrate d'ammoniaque. Elle est soluble dans 1,200 parties d'eau bouillante, et dans 14,000 parties d'eau froide; sa dissolution est troublée par le sous-acétate de plomb, l'azotate d'argent et le bichlorure de mercure. La xanthine se dissout à chaud dans l'acide azotique de 1,3 de densité sans dégagement de gaz et elle se sépare par le refroidissement sous la forme d'une poudre lourde; la solution azotique étendue d'eau, précipite par l'azotate d'argent. La xanthine se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique, et s'en sépare par refroidissement.

M. Strecker a obtenu un corps isomère de la xanthine, en oxydant la guanine par l'acide azotique, et en traitant par des agents réducteurs le résidu jaune de l'évaporation de la liqueur acide.

Nous avons déjà vu que la composition de la xanthine est représentée par la formule $C^{10}H^{4}Az^{4}O^{4}$. Ce corps est un véritable alcaloïde.

h. Autres principes des muscles. Il est extrêmement probable que les muscles renferment, en très-faible quantité, tous les principes

organiques qui paraissent propres à certains tissus particuliers. On admettra difficilement que la *guanine* $C^{10}H^5Az^5O^2$, et la *leucine* $C^{12}H^3AzO^4$, qu'on trouve dans le tissu pancréatique, soient complétement exclues du tissu musculaire.

D'après les observations de MM. Valenciennes et Frémy, l'acidité des muscles est due quelquefois à l'acide lactique, mais le plus souvent au phosphate de potasse (KO,2HO,PhO^5). Ce sel abonde dans les animaux à système osseux très-développé ; en effet, les articulés et les mollusques en contiennent très-peu.

Les muscles des vertébrés sont imprégnés de corps gras, parmi lesquels figure l'acide oléophosphorique. Ce composé se trouve dans presque toutes les parties de l'organisation animale ; sa proportion augmente avec l'âge des animaux et varie selon les espèces de vertébrés. Les poissons à chair légère et blanche en renferment peu ; ceux à chair compacte en renferment beaucoup.

Les muscles des crustacés manquent presque complétement de phosphate acide de potasse et abondent d'acide oléophosphorique.

Les muscles des mollusques ne renferment guère des principes précédents qui se trouvent remplacés par de la *taurine* (1185, *d.*)

1243. **Différence entre la fibrine du sang et la fibrine des muscles.** — Pendant longtemps on a considéré la fibrine musculaire et la fibrine du sang comme étant deux corps identiques ; mais aujourd'hui, grâce aux observations de M. Liebig, on est tellement persuadé qu'il n'en est pas ainsi, que, dans les ouvrages les plus récents, la fibrine des muscles est appelée *musculine*. (Voir le *Traité de chimie physiologique et pathologique*, par MM. Robin et Verdeil.)

Cette distinction paraît fondée, lorsqu'on pense que la *musculine*, qui constitue la plus grande partie de la masse musculaire, se dissout immédiatement dans l'eau contenant un dixième d'acide chlorhydrique, tandis que la fibrine du sang, traitée de la même manière, se gonfle et devient gélatineuse sans se dissoudre.

La matière organisée (*sarcolemma*) qui accompagne la musculine, et que l'acide hydrochlorique étendu ne dissout pas, semble s'approcher de la nature des ligaments jaunes.

1244. **La faculté nutritive des deux fibrines n'est pas la même.** — Des considérations d'un autre ordre tendent à sé-

parer la fibrine du sang de la musculine. D'après des expériences de M. Magendie, il paraîtrait que la musculine est beaucoup plus nutritive que la fibrine du sang, et d'après M. Bernard, cette dernière ne serait pas assimilable, tandis que la musculine se comporterait, par rapport à l'alimentation, comme l'albumine, c'est-à-dire comme le principe le plus assimilable de tous les principes organisés.

Enfin, on prétend que les cendres de la musculine ne sont point ferrugineuses : or, on sait qu'il en est autrement des cendres provenant de la fibrine du sang.

Cependant, doit-on considérer la *musculine* comme le principe nutritif exclusif de la viande ? doit-on considérer tous les autres principes qui l'accompagnent comme autant d'accessoires dont l'animal, qui pourtant les ingère tous les jours, pourrait à la rigueur se passer ?

Quand on songe à la nature complexe de la matière organisée vivante, on conçoit qu'un aliment complet, et pouvant remplacer les pertes que cette matière éprouve à chaque moment, ne puisse pas être représenté par un seul principe : par conséquent, les sels, les substances grasses et organiques que nous avons rencontrés dans la chair musculaire, doivent évidemment jouer un rôle dans l'alimentation.

Quant à la mesure de ce rôle, il serait difficile de la déterminer, et on peut ajouter que la manière dont on apprécie la faculté nutritive de la viande est loin de révéler la vérité.

1245. **Appréciation erronée de la faculté nutritive de la viande cuite dans l'eau et de la nature du bouillon.** — Chez la plus grande partie de nos populations, la viande est consommée sous forme de bouilli : or, ni le bouillon, ni la viande qui a supporté pendant longtemps la température de l'eau bouillante, ne représente plus, tant s'en faut, la chair musculaire primitive, et partant ses propriétés.

Lorsque la viande a été transformée en bouilli, sa musculine n'est plus qu'un produit d'altération qui, par cela même, a perdu une grande partie de ses facultés nutritives. M. Magendie a fait voir que les chiens, pouvant vivre, comme on sait, avec de la viande fraîche, meurent au bout de plusieurs mois, s'ils sont exclusivement nourris avec de la viande cuite.

Et qu'on ne croie pas que ce que la viande perd on le retrouve dans le bouillon. On a l'habitude de considérer ce liquide comme la quintessence de la viande : c'est une erreur. Le bouillon

renferme seulement des principes qui, sous l'influence d'une température élevée ayant développé du parfum et de la sapidité, stimulent les nerfs du goût, activent la sécrétion de la salive et du suc gastrique, mais ne nourrissent guère. L'animal qui ne vivrait pas, n'ayant pour seule nourriture que de la viande cuite, ne vivrait pas davantage s'il n'avait, pour se nourrir, que du bouillon.

L'appréciation de la faculté nutritive de la viande serait tout autre, si l'on considérait cet aliment à l'état de demi-rôti. Dans ce cas, les altérations étant moins avancées, les facultés primitives se trouveraient moins altérées. Il nous répugne souvent de manger de la viande saignante ; cependant, lorsqu'elle a été assez chauffée pour que certains de ses principes soient devenus sapides et aromatiques, elle est infiniment plus assimilable et plus nourrissante que la viande bouillie et son bouillon pris ensemble. On concevrait, en effet, avec peine que, lorsque la couche extérieure d'un morceau de viande s'est racornie par suite du rayonnement émané d'un brasier, elle laissât passer à travers son épaisseur une quantité de chaleur suffisante pour élever à 100° la masse intérieure. On voit donc pourquoi, dans ces circonstances, l'altération de la musculine est relativement faible.

Lorsqu'on a bien saisi la cause qui établit une différence dans la faculté nutritive de la viande, suivant la manière dont elle a été cuite, il est aisé de se rendre compte pourquoi on peut, avec la même eau et la même viande, obtenir à volonté de bon bouilli et de mauvais bouillon, et réciproquement.

Supposons que l'on mette de la viande dans de l'eau qui ne soit bouillante que les cinq premières minutes, et que, pendant plusieurs heures, sa température ne dépasse pas les 70° : dans ce cas, il est certain que la viande non-seulement sera délicieuse, mais elle sera plus nourrissante que celle qui, pendant le même laps de temps, serait restée dans de l'eau bouillante. Voici l'explication : en plongeant de la viande dans de l'eau à 100°, l'albumine de la surface se coagule et forme une enveloppe qui empêche les matières sapides et odoriférantes de s'échapper ; la température ultérieure, qui ne dépassera pas les 70° à la surface de la viande, sera encore moindre dans l'intérieur : dès lors, la musculine perdra moins de sa nature primitive et se trouvera à peu près dans les mêmes conditions que la viande rôtie.

Dans ces circonstances, le bouillon sera détestable. Le veut-on, au contraire, savoureux ? Qu'on procède d'une manière in-

versé. On introduit la viande dans l'eau froide et on chauffe graduellement le liquide jusqu'à ébullition, puis on entretient cette température pendant plusieurs heures. De cette manière, les parties solubles et sapides passeront dans l'eau et lui communiqueront tout le goût et tout le parfum qu'on ne trouvera plus au bouilli; celui-ci, en vertu de la température élevée et longuement soutenue, aura perdu, en outre, la plus grande partie de ses facultés alimentaires, qu'on ne trouvera pas pour cela dans le bouillon.

C'est en partant de ces considérations que M. Liebig a indiqué le moyen de se procurer en quelques minutes un excellent bouillon.

On hache une livre de bœuf sans graisse et on l'introduit dans une livre d'eau avec une quantité suffisante de sel; on chauffe le mélange très-lentement, et dès que le liquide commencera à bouillir, l'opération sera terminée.

1246. **Différence de goût et de pouvoir nutritif des viandes.** — Bien que les différentes viandes offrent à peu près la même composition, néanmoins elles diffèrent par leur goût et leur pouvoir nutritif, suivant l'âge et l'espèce de l'animal dont elles proviennent.

Le poisson, par exemple, est moins nourrissant que le mouton [1]; le jeune veau l'est moins que le bœuf, et on sait que la

[1] Composition de plusieurs poissons déterminée par MM. Payen et Wood :

NOM DES POISSONS	CHAIR NETTE pour 100.	COMPOSITION immédiate DE 100 PARTIES de chair nette.		SUBSTANCES CONTENUES dans LA MATIÈRE SÈCHE		
		EAU.	MATIÈRE sèche.	GRAISSE.	SUBSTANCES minérales.	AZOTE.
Raie..........	80,718	75,49	24,51	0,472	1,706	3,846
Congre........	85,082	79,91	20,09	5,021	1,106	2,172
Morue salee...	88,662	47.03	52,97	0,383	21,320	5,023
Merlan...	59,126	82,95	17,05	0,383	1,083	2.416
Maquereau	77,869	68,28	31,72	6,758	1,846	3,747
Sole.	83.601	86,14	13,86	0,248	1,229	1,914
Limande	75,346	79,41	20,59	2,058	1,936	2,898
Saumon........	90,518	75,50	24,50	4,819	1,279	2,095
Brochet.......	68,118	77,53	22,47	0,602	1,[illegible]93	3,258
Carpe.	62,847	76,97	23,03	1,092	1.335	3,498
Barbillon.....	53,049	89,35	10,65	0,212	0,900	1,571
Goujon........	100,000	76,89	23,11	2,676	3,443	2,777
Ablette	100,000	72,89	27,11	8,134	3,253	2,689
Anguille	75,893	62,08	37,92	23,861	0,773	2,000

viande change de goût selon l'âge de l'animal qui la fournit.

Quand on fait cuire pendant longtemps de jeune viande dans de l'eau, elle se résout en grande partie en gélatine, et la portion fibreuse elle-même se désagrége et devient mucilagineuse. Il n'en est pas ainsi quand on se sert de viande adulte : pour en tirer de la gélatine, il faut opérer sur certaines parties spéciales, telles que os, cartilages, tendons, en un mot sur le tissu gélatineux ou tendineux. C'est que dans les jeunes animaux, le tissu gélatineux est proportionnellement plus considérable que le tissu musculaire, et ce dernier, n'ayant pas encore atteint son entière organisation, ne présente pas de résistance à l'action de l'eau, et se dissout en partie.

A mesure que l'âge avance, la viande se modifie, le parfum qui lui est propre se développe de plus en plus, et la partie musculaire devient de plus en plus ferme. La viande d'un bœuf près d'atteindre son maximum de croissance ne vaut pas celle du bœuf adulte.

Cependant, le mouton, à mesure qu'il approche de l'état adulte, sécrète en plus grande proportion de la graisse dont l'odeur, devenant de plus en plus forte, finit par communiquer à la viande un goût désagréable.

Indépendamment de l'âge, les animaux donnent une viande plus ou moins bonne, selon le genre de nourriture qu'on leur a fournie. On n'a pas de peine à reconnaître la viande d'un bœuf engraissé avec des tourteaux rances.

Il arrive même que le milieu où vit l'animal contribue à modifier la saveur de la chair.

M. Payen rapporte qu'un vivier étant alimenté par un puits dont l'eau sentait l'empyreume, les poissons qui l'habitaient ne purent être mangés. Cela explique pourquoi les poissons qui vivent dans les eaux vives et potables sont toujours plus savoureux que ceux qui vivent dans les eaux stagnantes et vaseuses.

Il est difficile d'expliquer les différences qui existent entre les diverses viandes, sous le rapport de leur plus ou moins facile digestion. Rien ne paraîtrait plus naturel que de rattacher la facilité avec laquelle on digère différentes viandes, à leur degré de cohésion. Si l'on voulait classer les viandes d'après ce point de vue, il faudrait commencer par les poissons de mer et de rivière; viendraient ensuite la volaille, le gibier, les crustacés, le veau, l'agneau, le bœuf, le mouton et le porc. Mais ne voit-on pas des personnes bien digérer une bonne tranche de bœuf rôti et non

une petite aiguillette de canard? Il est donc impossible de démêler quelque chose dans ce conflit d'aptitudes diverses, quoique la raison se refuse à ne pas admettre en principe que, moins une viande présentera de cohésion, plus elle sera facile à digérer.

Ce principe est, du reste, consacré par l'usage très-répandu de ne pas livrer à la cuisson la viande d'un animal récemment tué.

On sait qu'en été on ne fait jamais cuire du bœuf que 12 à 24 heures après qu'il a été tué ; en hiver, on attend de deux à quatre jours. On se propose ainsi de faire éprouver à la viande un commencement de désagrégation qui la rend plus tendre et plus parfumée. La viande faisandée, qui fait le bonheur des gourmets, n'est que de la viande qui commence à se putréfier.

La première modification qu'éprouve la viande, lorsqu'elle est abandonnée à elle-même, paraît toute mécanique ; ses fibrilles s'écartent et affaiblissent la cohésion ; alors l'air, pénétrant plus aisément dans l'intérieur de la masse, exerce plus facilement son action et les effets de la putréfaction se manifestent aussitôt.

OS

1247. **Constitution des os.** — Les os sont la partie la plus solide du corps des animaux vertébrés ; ils en forment la charpente, et en soutiennent toutes les parties.

Les os se composent essentiellement d'une partie solide formée par des sels de chaux et d'un tissu organisé (*osséine*), dans lequel se trouvent des vaisseaux et des nerfs : une membrane mince (périoste) les recouvre extérieurement. Les os les plus longs sont creux et renferment une matière grasse (*moelle*) contenant $\frac{1}{100}$ de membranes et vaisseaux, et $\frac{3}{100}$ de substances identiques avec celle que l'on extrait de la chair. (Berzélius).

Un os, débarrassé du périoste, de la moelle et de la graisse, a donné à M. Marchand les principes suivants :

Matière organique..	33,26	Cartilage insoluble dans l'acide chlorhydrique	27,23
		Cartilage soluble	5,02
		Vaisseaux	1,01
Matière minérale ..	66,74	Phosphate tribasique de chaux	52,26
		Fluorure de calcium	1,00
		Carbonate de chaux	10,21
		Phosphate de magnésie	1,05
		Soude	0,92
		Chlorure de sodium	0,25
		Oxydes de fer et de manganèse, perte	1,05
	100,00		100,00

1248. **Séparation de la matière organisée des os ou osséine. Propriétés de l'osséine.** — Nous avons déjà vu que lorsqu'on fait digérer des os dans l'acide chlorhydrique suffisamment étendu, ils perdent tous leurs sels terreux, se ramollissent, et qu'il ne reste plus que la partie organisée.

Mais pour avoir l'osséine pure, on procède, d'après les indications de M. Frémy, de la manière suivante : on soumet des os à l'action de l'acide chlorhydrique étendu environ de 9 parties d'eau; cette eau est décantée au bout de quelque temps et remplacée, à deux ou trois reprises différentes, par de l'eau contenant des quantités d'acide de moins en moins fortes.

Après plusieurs jours d'immersion dans la liqueur acide, lorsque l'os est devenu transparent et élastique, on lave l'osséine d'abord à l'eau distillée froide, et ensuite à l'eau chaude jusqu'à ce que la liqueur de lavage ne précipite plus par l'azotate d'argent, et qu'une partie de l'osséine prise pour l'essai et traitée par l'eau bouillante donne une gélatine dépourvue de chlorures et d'acide chlorydrique. L'osséine est ensuite purifiée par l'alcool et l'éther, et lavée finalement par de l'eau alcalisée pour lui enlever une réaction acide.

L'osséine est insoluble dans l'eau, mais par l'action de l'eau bouillante elle se transforme en gélatine. L'osséine et la gélatine ont identiquement la même composition.

Les osséines retirées d'animaux différents exigent des temps différents pour se transformer en gélatine, et l'osséine provenant d'un jeune animal se change plus rapidement en gélatine que l'osséine retirée d'un os d'un animal adulte.

L'osséine, quoique préparée par le procédé que nous avons indiqué, ne se dissout jamais complétement dans l'eau; elle laisse toujours un très-léger résidu de nature albuminoïde formé en grande partie par des vaisseaux sanguins.

Tous les os ne renferment pas de l'osséine : on trouve en effet, dans les os de certains palmipèdes et dans les arêtes de poissons, un corps azoté qui diffère évidemment de l'osséine, car il résiste à l'action de l'eau bouillante et à celle des acides.

Il n'est pas encore prouvé d'une manière définitive que l'osséine et la portion minérale des os soient combinées chimiquement entre elles, mais dans tous les cas il est certain que dans les os, la portion minérale abrite si bien la partie organique, que celle-ci paraît défier l'action des siècles. J'ai eu l'occasion d'examiner des ossements extraits de tombeaux celti-

ques, qui datent au moins de trois mille ans et j'en ai retiré une osséine qui par son aspect et par ses propriétés ne différait nullement de celle des ossements frais : il en a été de même de tous les ossements antédiluviens, et notamment des dents de l'ours des cavernes.

1249. **Principes minéraux des os.** — Nous avons vu que l'on peut isoler, au moyen de l'acide chlorhydrique, la substance minérale des os. On pourrait se servir également de la calcination qui, en détruisant sa partie organique, laisserait pour résidu la portion minérale, mais ce dernier procédé serait insuffisant pour des recherches exactes, puisque certains principes pourraient se volatiliser.

On a admis, pendant longtemps, que les os des vieillards se brisaient plus facilement que les os des enfants, parce qu'ils étaient plus chargés de substance calcaire ; mais M. Frémy a montré, par de nombreuses analyses, que l'âge ne fait pas varier d'une manière notable la composition des os.

Si les os des vieillards sont les plus cassants, c'est qu'ils sont les plus spongieux, et les différences de friabilité des os appartenant à des individus d'âges différents ne dépendent pas de la composition chimique, mais de la constitution physique et de l'épaisseur de la substance osseuse.

Les proportions relatives des différents principes minéraux des os varient suivant l'espèce et l'âge de l'animal, ou bien suivant les parties auxquelles appartiennent les os que l'on examine. Il en est de même des rapports de l'osséine à la matière terreuse.

On pourra se faire une idée de ces différences par les analyses suivantes :

CONSTITUTION DES OS D'UN HOMME ADULTE ET D'UN ENFANT NOUVEAU-NÉ, D'APRÈS LES ANALYSES DE M. REES.

	OS D'UN HOMME ADULTE		OS D'UN ENFANT NOUVEAU-NÉ	
	MATIÈRES MINÉRALES.	MATIÈRES ORGANIQUES.	MATIÈRES MINÉRALES.	MATIÈRES ORGANIQUES.
Tibia	60,01	39,99	56,52	43,48
Fémur	62,49	37,51	57,51	42,49
Humérus	63,02	36,98	58,08	41,92
Péroné	60,02	39,98	56,00	44,00
Cubitus	60,50	39,50	57,59	42,41
Radius	60,51	39,49	56,50	43,50
Temporal	63,50	36,50	55,90	44,10
Vertebres	57,42	42,58	»	»
Côtes	57,49	42,51	53,75	46,25
Clavicule	57,52	42,48	56,75	43,25
Os ilion	58,79	41,21	58,50	41,50
Omoplate	54,51	45,49	56,60	43,40
Sternum	56,00	44,00	»	»
Metatarsiens	56,53	43.47	»	»

Ces analyses font voir, que chez l'homme adulte, les os du crâne sont les plus riches en sels terreux. Les os longs des membres, qui, par la nature de leurs fonctions, exigent aussi une grande solidité, se rapprochent beaucoup des os du crâne.

COMPOSITION DES OS DE DIFFÉRENTES ESPÈCES D'ANIMAUX, D'APRÈS LES ANALYSES DE M. FRÉMY.

	PHOSPHATE de chaux.	PHOSPHATE de magnésie.	CARBONATE de chaux.
Homme de 40 ans (Fémur)	56,9	1,3	10,2
Femme de 80 ans... id.	60,9	1.2	7,5
Chienne ... id.	59,0	1,2	6.1
Jeune lionne ... id.	60,0	1,5	6.3
Morse	53,9	1,5	9,3
Lapin ... (Fémur)	58,7	1,1	6,3
Vieille vache ... id.	62,5	2,7	7.9
Taureau ... id.	59,8	1,5	8,4
Mouton ... id.	62,9	1,3	7,7
Cachalot	51,9	0.5	10,6
Grand-duc (hibou)	61,6	1,5	8,8
Poulet	64,4	1,1	5.6
Tortue de mer (carapace)	56,0	1,2	10.7
Crocodile	58,3	0,5	7,7
Morue	55,0	1,3	6,5
Carpe	58,1	1,1	4.7
Esturgeon	46,0	1,37	3,42 (1)

(1) Wicke.

DENTS

1250. Constitution et composition des dents. — Toute dent contient trois parties distinctes : l'*ivoire*, l'*émail* et le *cément*.

L'*ivoire* constitue une masse cunéiforme pourvue d'une cavité allongée, destinée à recevoir les nerfs et les vaisseaux nourriciers ; çà et là on trouve dans cette substance des lacunes sphériques, dites *espaces interglobulaires*. Ces lacunes deviennent apparentes quand on débarrasse l'ivoire des sels étrangers, au moyen des acides étendus, et de la matière cartilagineuse par l'eau bouillante.

L'*émail* est une masse compacte, très-dure et très-cassante ; elle ne présente ni canaux ni lacunes, et se compose de fibres prismatiques qui divergent à partir de la couronne.

Le *cément*, qui recouvre le collet et la racine de la dent, ressemble jusqu'à un certain point à la substance osseuse. Le collet est cette partie de la dent qui est couverte par la gencive.

Voici l'analyse des trois parties de la dent :

		CENDRES.	PHOSPHATE de chaux.	PHOSPHATE de magnésie.	CARBONATE de chaux.
Dent d'un bœuf.	Cément..	67,1	60,7	1,2	2,9
	Émail...	96,9	90,5	traces.	2,2
	Ivoire...	74,8	70,3	4,3	2,2

On voit que l'émail des dents s'éloigne entièrement de la substance osseuse par sa composition chimique, car il est presque entièrement formé de phosphate de chaux.

L'ivoire paraît avoir à peu près la composition des os ; toutefois, dans cette substance, les proportions de phosphate de chaux et de magnésie sont souvent plus fortes que dans les os proprement dits.

Le cément présente exactement la même composition que les os.

TEST. — COQUILLES. — ÉCAILLES.

1251. Composition du test des crustacés, des coquilles, des mollusques et des écailles de poissons. — Le *test* des crustacés, les coquilles et les écailles de poissons sont formés

principalement de phosphate et de carbonate de chaux, mais leurs proportions varient considérablement.

	PINCES d'écrevisse.	TEST des homards.	TEST des crabes	COQUILLES d'huître.	ÉCAILLES de poisson.
Matière animale	17,58	45,00	28,60	0,50	48,50
Phosphate de chaux....	14,06	3,82	6,00	1,20	45.00
Carbonate de chaux....	68,36	48,42	62,80	98,30	6.50
Phosphate de magnésie.	»	1,26	1,00	»	»
Sels sodiques........ .	»	1,50	1,60	»	»
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Certaines espèces de coquilles, traitées par l'acide chlorhydrique, laissent un résidu d'une matière organique d'un aspect brillant et feutré, que M. Frémy a appelée *conchioline*, qui est isomère avec l'osséine, mais qui ne peut pas se transformer en gélatine.

SQUELETTE TÉGUMENTAIRE DES CRUSTACÉS, OU CHITINE

MATIÈRE PRINCIPALE DE L'ENVELOPPE DE CERTAINS MOLLUSQUES TUNICIERS ET DE CERTAINS INFUSOIRES, OU TUNICINE.

1252. **Préparation, propriétés et nature de la chitine.** — Lorsque, après avoir traité par l'acide chlorhydrique étendu et froid les différentes parties du squelette tégumentaire d'un crustacé, on les fait bouillir pendant plusieurs heures avec une dissolution de potasse, pour dissoudre les substances albuminoïdes, on obtient un résidu qui, lavé à l'eau distillée et purifié par de l'alcool et de l'ether, représente ce que Braconnot a appelé *chitine*, et dont voici les propriétés remarquables.

La chitine est solide, transparente, d'aspect corné, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, réfractaire aux acides étendus et aux alcalis. Les acides concentrés la transforment en acide métapectique (996), et l'acide azotique l'oxyde en la faisant passer à l'état d'acide oxalique. (Frémy.)

M. Berthelot parvient à saccharifier la chitine, en la délayant d'abord dans l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce qu'elle soit devenue liquide, et en versant le mélange goutte à goutte dans 100 fois son poids d'eau bouillante. Le liquide est

soumis à l'ébullition, pendant une heure, saturé par de la craie, filtré et évaporé à consistance de sirop. Dans cet état, il réduit la liqueur de Frommherz, et subit la fermentation alcoolique, si on le met en contact avec de la levûre de bière.

Que la chitine provienne de homards, de langoustes ou de cantharides, toujours est-il qu'elle renferme invariablement de l'azote dont la proportion varie de 5 à 7 centièmes suivant les échantillons.

1252 *bis*. **Préparation, propriétés et nature de la tunicine.** — Le procédé de préparation de la *tunicine* est le même que celui de la chitine, à cela près qu'on opère sur l'enveloppe des Tuniciers.

La tunicine partage, avec la chitine, la propriété d'être insoluble dans tous les dissolvants proprement dits, d'être inattaquable par la potasse concentrée et bouillante et par les acides étendus. Traitée par l'acide sulfurique concentré, de la même manière que la chitine, elle se saccharifie, ainsi que le fait cette dernière substance, dont elle diffère sous le rapport de la composition, puisqu'elle ne renferme point d'azote, et est isomère avec la cellulose. Nous avons déjà dit que la *tunicine* a été découverte par M. Schmidt (1001).

OS FOSSILES

1253. **Constitution des os fossiles.** — Si les os abandonnés pendant des siècles au contact de l'air conservent leur *osséine*, à plus forte raison il en doit être de même lorsqu'ils sont enfouis assez profondément dans la terre pour être complétement à l'abri de l'air. Les *os fossiles* en sont un exemple : MM. Stokes et Apjohn ont trouvé jusqu'à 43 p. 0/0 de matière organique dans une côte fossile du *cervus megaceros* de l'Irlande.

On conçoit que, malgré la profondeur de l'enfouissement, certaines matières minérales étrangères puissent, par une infiltration lente mais continue, pénétrer peu à peu dans la substance des os et en modifier la composition. Ainsi, Vauquelin n'a trouvé dans des os fossiles découverts à Montmartre, que 28 p. 0/0 de phosphate de chaux ; tandis que M. Liebig a constaté, dans des crânes tirés des fouilles de Pompéia, l'existence d'une proportion considérable de fluorure de calcium.

Les nombreuses analyses d'os fossiles faites par M. Frémy paraissent montrer que l'osséine des os fossiles possède encore les

propriétés de l'osséine des os frais; que les substances minérales incrustantes sont principalement la silice, le sulfate de chaux, le fluorure de calcium et surtout le carbonate de chaux, dont la proportion peut s'élever jusqu'à 67 p. 0/0; que la silice y est à l'état de quartz, c'est-à-dire sous la modification insoluble dans les alcalis et dans les acides étendus; que l'incrustation des os spongieux est toujours plus complète que celle des os denses; enfin, que la proportion de phosphate de magnésie n'éprouve pas de variations très-notables, tandis que dans quelques cas le phosphate de chaux tombe à 25 p. 0/0.

1254. **Formation des os.** — M. Frémy ayant démontré, par de nombreuses expériences, que l'os d'un fœtus contient autant de sels calcaires que l'os d'un vieillard; que les premiers points osseux qui apparaissent dans la partie cartilagineuse d'un os de fœtus présentent la même composition que l'os d'un adulte; que les parties osseuses qui se développent dans le cal, après une fracture, offrent une composition identique avec celle de l'os fracturé, il a conclu qu'un os ne se forme pas, comme on l'a cru pendant longtemps, par incrustation lente et successive de la substance cartilagineuse par les sels terreux, mais que la substance osseuse résulte de l'agglomération de *points osseux*, qui pris isolément et à l'état rudimentaire, lorsqu'ils apparaissent dans le cal ou dans la partie cartilagineuse d'un os de fœtus, présentent immédiatement la composition d'un os arrivé à son état complet de développement.

Ainsi, le cartilage ne se change pas en os; il ne s'incruste pas successivement de substances minérales, mais c'est dans sa masse que l'os se développe par la réunion de corpuscules solides présentant une composition qu'ils conservent dans l'os complétement formé.

Si l'os n'était que du tissu cartilagineux pénétré de matière minérale, il y aurait identité entre ce tissu et l'osséine. Or, on sait que l'osséine donne de la *gélatine*, tandis que le cartilage donne de la *chondrine*.

1255. **Mutation physiologique des os.** — Les travaux de M. Flourens ont établi que le périoste extérieur d'un os sécrète constamment la substance osseuse, ce qui fait que l'os croît en grosseur par couches superposées et en longueur par couches juxtaposées; en outre, le canal médullaire s'agrandit par résorption des couches internes de l'os dont les têtes sont successivement formées et résorbées pour être reformées ensuite, d'où résulte

un mouvement incessant et un renouvellement continuel des différentes couches osseuses, qui, d'ailleurs, présentent toujours une composition identique, quel que soit leur âge.

OS MORBIDES

1256. **Changements qu'éprouvent les os par suite de maladies.** — Les os ont leurs maladies, ainsi que toutes les parties vivantes de l'animal.

La matière des *exostoses* renferme moins de phosphate de chaux et plus de carbonate de chaux que les os normaux : sous le rapport de la composition, elle ressemble à la matière du *cal* [1].

Dans l'*ostéomalacie*, la diminution du phosphate de chaux est si considérable que les os en deviennent mous.

On a fait la singulière remarque que la partie cartilagineuse des os des *rachitiques* ne peut se transformer ni en gélatine ni en chondrine. Ce ne serait donc pas seulement la partie terreuse des os qui serait attaquée dans le *rachitis*, mais aussi la partie organique.

Dans la *carie*, au contraire, il paraît, d'après les observations de M. de Bibra, que la portion d'osséine qui n'est pas attaquée conserve toutes ses propriétés. Le même observateur a trouvé qu'il s'accumule plus de graisse dans les os attaqués par la carie que dans les os sains.

1257. **Applications techniques des os.** — Il y a environ quarante ans, les os accumulés dans les grandes villes étaient encore perdus en grande partie. C'est à peine si deux ou trois industries en profitaient : on les employait dans la tabletterie, dans la fabrication du noir d'ivoire, et on en tirait de la graisse. En effet, les huiles qu'on appelle *huile de pied de bœuf, de mouton, de cheval*, et dont les deux dernières sont si employées pour le graissage des pièces métalliques des machines, sont tirées des os des jambes du bœuf, du mouton, du cheval. La dernière est fort recherchée pour alimenter les lampes des émailleurs, des souffleurs de verre et des fabricants de perles fausses. Les applications des os sont aujourd'hui bien autrement étendues. On en extrait des produits ammoniacaux, de la gélatine, du phos-

[1] Le *cal* est la substance cartilagineuse que sécrètent les fragments des os mis en rapport entre eux bout à bout, et dans laquelle se déposent peu à peu du phosphate et du carbonate de chaux. Cette sécrétion finit par souder la fracture.

phore; ils servent à la fabrication du noir animal; réduits en poudre, on les fait servir comme engrais.

RÉSUMÉ.

1240 et **1241**. La substance cérébrale, et en général la substance nerveuse, se composent essentiellement d'albumine, de matières grasses et de savons à base de soude, dont quelques-uns renferment de l'*acide cérébrique* et de l'*acide oléophosphorique*.

L'acide cérébrique est une substance azotée et phosphorée, formée de grains cristallins ayant la propriété de se gonfler dans l'eau sans s'y dissoudre.

L'acide oléophosphorique a l'aspect d'une huile jaunâtre; il brûle à l'air en laissant un résidu charbonneux imprégné d'acide phosphorique; l'eau, les acides et les alcalis le dédoublent en acide phosphorique et en oléine.

Dans la substance cérébrale humaine on trouve encore de la créatine, de l'acide lactique, des acides gras de la formule $C^nH^nO^4$, et un acide analogue à l'acide cérébrique.

1242. Les muscles, outre les fibres, qui en forment l'élément principal, renferment des tissus cellulaires et adipeux, des vaisseaux sanguins et lymphatiques, de la *créatine*, de la *créatinine*, de l'*acide inosique*, de l'*inosite*, de la *sarkine*, des lactates, des phosphates, de l'acide lactique, de l'acide oléophosphorique et des corps gras.

La *créatine* ($C^8H^9Az^3O^4+2aq$) est extraite de la viande au moyen de l'eau. Elle est cristallisée en prismes d'une densité de 1,34 à 1,35. Les acides la changent en *créatinine* ($C^8H^7Az^3O^2$); les alcalis la décomposent en ammoniaque, acide carbonique et *sarkosine* ($C^6H^7AzO^4$). Elle se combine avec des acides.

La *créatinine* a la forme prismatique, une réaction alcaline et se comporte comme les alcaloïdes. Elle n'est pas toujours le résultat d'une réaction de laboratoire, car on en trouve dans les muscles de quelques vertébrés.

La *sarkosine* est en prismes rhomboédriques d'une saveur sucrée; elle a plusieurs propriétés de la glycocolle.

L'*acide inosique* ($C^{10}H^6Az^2O^{12}$) existe dans les eaux mères de la créatine; il est doué d'un goût de bouillon très-agréable et ses sels répandent en brûlant l'odeur de rôti.

Dans les eaux mères de la créatine, on trouve aussi de l'*inosite* ($C^{12}H^{12}O^{12}+aq$), substance sucrée isomère du glucose, mais point fermentescible.

La *sarkine* ($C^{10}H^4Az^4O^2$) est cristallisable et jouit des propriétés des alcaloïdes.

La xanthine ($C^{10}H^4Az^4O^4$) est aussi un alcaloïde qu'on trouve dans plusieurs tissus animaux, et spécialement dans le tissu musculaire. Elle constitue les calculs d'oxyde xanthique.

1243 et **1244**. La fibrine des muscles ou *musculine* diffère de la fibrine du sang : la première se dissout dans l'eau aiguisée d'acide chlor-

hydrique ; la seconde s'y gonfle seulement. En outre, la musculine est plus nutritive que la fibrine du sang.

1245. L'action prolongée de l'eau à 100° altère la viande et lui fait perdre une grande partie de ses facultés nutritives ; l'eau (bouillon) ne s'empare que de ses principes sapides et aromatiques, mais non pas de ses principes nourrissants et substantiels. Pour avoir du bouilli savoureux et nutritif, il faut que, dès le premier contact de la viande et de l'eau, celle-ci soit bouillante, mais ensuite sa température ne doit pas dépasser 70°. La viande la plus savoureuse et la plus nourrissante est celle qui est à l'état de demi-rôti.

1246. Quoique les différentes viandes offrent à peu près la même composition, néanmoins leur pouvoir nutritif et leur saveur varient suivant l'âge et l'espèce de l'animal. En général, la viande des jeunes sujets est moins sapide et moins nourrissante que celle des adultes. Les qualités de la viande sont aussi modifiées par le genre de nourriture de l'animal, et, dans quelques cas, par la nature du milieu où les animaux vivent.

1247. Les os sont formés d'un tiers de matière organique (osséine) et de deux tiers de matière minérale composée en grande partie de phosphate et de carbonate calcaire.

1248. On peut isoler l'*osséine* au moyen de l'acide chlorhydrique. Traitée par l'eau bouillante, l'osséine se convertit en gélatine. Cette transformation est plus ou moins prompte suivant l'âge et l'espèce de l'animal. Les os de certains palmipèdes et les arêtes des poissons ne renferment pas d'osséine.

1249. Les proportions relatives des principes minéraux des os varient dans des limites très-restreintes, suivant l'espèce et l'âge de l'animal, ou bien suivant l'espèce de l'os lui-même.

1250. Les dents se composent du *cément*, qui a la même composition que les os ; de l'*ivoire*, qui s'en approche, et de l'*émail*, qui en diffère totalement, puisqu'il est presque entièrement formé de phosphate de chaux.

1251. Le *test des crustacés*, les *coquilles* et les *écailles des poissons* sont formés principalement de phosphate et de carbonate de chaux, mais en proportions diverses. Certaines coquilles renferment une substance organique, la *conchioline*, isomère de l'osséine, mais ne donnant pas de gélatine.

1252. Le squelette tégumentaire des crustacés, une fois débarrassé des principes minéraux qui l'incrustent, présente la même composition que la cellulose, plus de l'azote. Cette substance, la *chitine*, est solide, transparente, d'aspect corné, réfractaire aux acides étendus et aux alcalis. Elle est saccharifiable.

1252 *bis*. La *tunicine* fait partie de l'enveloppe des *tuniciers ;* elle est un isomère de la cellulose, et quoique non azotée elle partage avec la *chitine* la plus grande partie des mêmes caractères, et, comme celle-ci, elle peut être transformée en glucose.

1253. Les os enfouis pendant longtemps se fossilisent. L'osséine, qui ne disparait pas, conserve ses propriétés, et les principales substances minérales qui les incrustent, sont la silice quartzeuse, le sulfate de chaux, le fluorure de calcium et surtout le carbonate de chaux.

1254. Les os ne se forment point par incrustation lente et successive de la substance cartilagineuse par les sels terreux, mais par suite de l'agglomération des *points osseux*, dont la composition est la même que celle des os des adultes.

1255. Comme le périoste sécrète sans cesse de la substance osseuse, l'os qui en est enveloppé croît en grosseur par couches superposées, et en longueur par couches juxtaposées, tandis que le canal médullaire s'agrandit par résorption des couches internes; d'où résulte unr enouvellement continuel des différentes couches osseuses.

1256. Sous l'influence de certaines maladies propres des os, la composition de ces derniers se modifie d'une manière notable, et, dans quelques cas particuliers, l'osséine ne peut plus donner que de la chondrine.

1257. Les os sont employés dans la tabletterie, ils servent à la préparation, de certaines graisses, de la gélatine, du phosphore, du noir d'ivoire et du noir animal.

LXXXIVe LEÇON

PUS. — PUTRÉFACTION. — CONSERVATION DES MATIÈRES ORGANISÉES.

Sommaire. — Pus. — 1258. Caractères et propriétés du *pus*. — Putréfaction. — 1259. Phénomènes de la *putréfaction*. — Conservation des matières organisées. — 1260. (*a*) par la *dessiccation;* (*b*) par la *salaison;* (*c*) par *injection* et par *immersion;* (*d*) par le froid; (*e*) par *désoxygénation* : 1° procédé de M Sweny; 2° procédé d'Appert; 3° procédé de M. Fastier. — 1261. Conservation des matières organisées par les *antiseptiques*. — 1262. Idées de M. Robin sur les antiseptiques. — 1263. *Embaumements* des anciens. — 1264. Conclusion. — Résumé.

Lorsque la matière organisée est soustraite à l'influence de la vie, elle commence à subir l'action destructive des agents extérieurs; un travail de décomposition s'opère dans sa masse, dont les éléments tendent à rentrer dans la nature minérale. Mais, avant d'atteindre cette dernière phase, la matière éprouve une multitude de transformations accompagnées de phénomènes particuliers dont l'ensemble constitue la *putréfaction*.

On observe souvent un travail de décomposition dans des points circonscrits de l'animal vivant et qui provient d'une cause morbide limitée. La *suppuration* en est un exemple.

Par l'étude chimique du principal produit de ce dernier phénomène, nous préluderons à l'étude du phénomène encore plus remarquable de la putréfaction.

PUS

1258. **Caractères et propriétés du pus.** — On appelle *pus* le liquide qui est sécrété par la surface d'une plaie ou par le parenchyme d'un organe enflammé. Lorsqu'il est de *bonne nature*, il est neutre, jaunâtre, plus ou moins visqueux, d'une odeur fade particulière et d'une saveur douce. Lorsqu'il est de *mauvaise nature*, il est plus fluide que le précédent, il exhale une odeur repoussante et il a presque toujours une réaction alcaline. Sous l'influence de l'air, ces deux variétés de pus peuvent devenir acides.

Observé au microscope, sous un grossissement convenable, le pus a l'aspect d'un liquide séreux où nagent des globules de forme et de grandeur différentes. Ces globules sont, pour la plupart, deux fois plus volumineux que ceux du sang; ils sont plus pâles et plus transparents que ces derniers, et leur forme est moins régulière : tantôt ils sont arrondis et lisses, tantôt leur contour est anguleux et leur surface est chagrinée, rugueuse et mûriforme.

Le pus se délaye dans l'eau sans s'y dissoudre et il forme avec elle une véritable émulsion ; cependant cette émulsion, une fois filtrée, précipite par l'acide acétique. D'après M. Gueterbock, le pus renfermerait un principe particulier que l'on a désigné sous le nom de *pyine*.

Voici les principaux caractères que M. Gueterbock assigne à cette substance. Elle est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool concentré; l'acide acétique et l'alun déterminent dans sa solution aqueuse un dépôt qu'un excès de réactif ne redissout pas; sa solution, acidulée par l'acide chlorhydrique, ne précipite pas par le prussiate de potasse. Cette réaction sert à la distinguer de la caséine, avec laquelle on pourrait la confondre.

Ces réactions suffisent-elles pour faire considérer la pyine comme une espèce bien caractérisée? Il y a lieu d'en douter.

Voici l'analyse du pus d'après M. Gueterbock :

Eau	89,1
Matière grasse	2,9
Albumine, pyine, globules	7,4
Perte	0,6
	100,0

Après l'incinération, le même pus a laissé $\frac{1}{100}$ d'un résidu

formé d'une quantité considérable de chlorure de sodium et d'une faible quantité de phosphate et de carbonate terreux.

Mêlé avec l'ammoniaque, le pus donne lieu à une réaction caractéristique qui a été signalée par M. Donné. Le mélange perd sa fluidité et prend l'apparence d'une gelée jaunâtre plus ou moins transparente. La formation de cette gelée est due au gonflement des globules qui nagent dans le pus. Cette réaction est très-importante, car elle sert à distinguer le pus du *mucus*, qui, avec le même réactif, forme un liquide filant. Si les deux produits étaient mêlés, l'ammoniaque servirait encore à les reconnaître, puisque la masse liquide deviendrait filante, et il se formerait en même temps un dépôt gélatineux.

La présence des matières grasses dans le pus peut également servir à ne pas confondre cette substance avec le mucus. Si, en effet, on trempe l'extrémité d'un fil de fer dans le pus, et si, après l'avoir fait sécher, on l'expose à la flamme d'une bougie, le pus brûlera avec une flamme très-blanche provenant de la combustion de la matière grasse. La même expérience, faite avec du mucus, aurait fait voir un boursouflement suivi d'une flamme très-peu lumineuse. Au surplus, les vésicules du mucus à l'état normal sont beaucoup plus grandes que les globules du pus : elles sont rondes ou ovales, souvent ridées, ont un noyau plus foncé; l'acide acétique ne les altère pas, tandis que ce réactif dissout l'enveloppe des globules du pus.

Enfin, Gueterbock prétend distinguer le pus du mucus d'après la manière dont la substance à essayer se comporte avec l'eau : le mucus reste à la surface de l'eau, le pus tombe au fond de ce liquide.

Bien que, sous le rapport des globules, le pus fétide, qu'on nomme *ichor*, ne diffère pas du pus de bonne nature, toutefois le premier se distingue du second parce qu'il est entré en voie de putréfaction. On y remarque, en effet, outre la formation de l'ammoniaque, celle de l'hydrogène sulfuré provenant du soufre des matières albumineuses. Ces produits indiquent les phases ultimes de la transformation des matières animales.

Le pus est inoffensif tant qu'il reste en place et dans l'organe où il se forme, et bien souvent il se résorbe sans inconvénients : ce n'est que lorsqu'il est transporté d'un animal sur un autre, ou d'un organe sur un autre, que le pus agit comme poison. C'est pour cela qu'on avait cru que le pus ne devient *virulent* que lorsqu'il a été altéré par l'air; mais d'après les expériences de

M. Flourens le pus a une *virulence* propre, indépendante de l'action de l'atmosphère.

On remarque quelquefois du pus bleuâtre. D'après les recherches de M. Fordos, cette coloration extraordinaire du pus tient à la présence d'une substance cristallisable, qu'il appelle *pyrocyanine*, qui paraît appartenir à la famille des alcaloïdes, et dont les combinaisons salines sont rouges. Examinée au microscope, elle présente des cristaux prismatiques bleus. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme. Sa dissolution aqueuse est décolorée par le chlore. Ainsi que plusieurs autres matières colorantes, la pyrocyanine devient incolore sous l'influence des désoxydants, pour reprendre ensuite sa couleur bleue au contact de l'oxygène de l'air, ce qui explique comment un pus incolore peut néanmoins colorer en bleu les linges à pansement.

PUTRÉFACTION

Après avoir considéré la résolution partielle de la matière chez l'animal vivant, examinons ce même phénomène dans le cadavre.

1259. **Phénomènes de la putréfaction.** — Tant que la matière organisée, soustraite aux lois et aux forces de la vie, reste à l'abri de l'air et de l'humidité, elle ne subit aucune altération; mais, lorsque ces deux actions peuvent s'exercer librement, elle se décompose et se putréfie. C'est alors qu'elle exhale une odeur fétide; en même temps, elle change de couleur et de consistance, et parcourt une série d'altérations jusqu'à ce qu'elle se soit convertie en une espèce de terreau.

Ces phénomènes de décomposition ne se manifestent pas également dans toutes les parties du cadavre : les plus molles, et celles qui se refroidissent les premières, sont aussi les premières à s'altérer.

M. Magiorani, de Rome, avait observé, dès 1826, que les cadavres ne se refroidissent pas uniformément, et que souvent les dernières traces de chaleur ne disparaissent que quarante-quatre heures après la mort; il avait aussi observé que la zone abdominale, qui comprend l'épigastre et les deux hypocondres, est la plus lente à se mettre en équilibre de température avec le milieu ambiant, que la température de l'épigastre est plus élevée que celle des hypocondres; que l'hypocondre droit conserve plus de chaleur que le gauche, et qu'après la zone épigastro-hypo-

condrique, viennent, par ordre décroissant de chaleur, la partie inférieure du ventre, la cavité thoracique, puis le cerveau, et enfin les muscles.

Soit répugnance, soit toute autre difficulté, aucun chimiste jusqu'à présent n'a eu le courage de suivre pas à pas les progrès de la putréfaction et d'en étudier les produits successifs. Cependant les chimistes savent que la putréfaction est un phénomène complexe qui rappelle la fermentation. Les principes protéiques constitutifs de l'animal, dès qu'ils ne sont plus protégés par les forces de la vie, tombent sans défense sous l'action des ferments ou d'êtres vivants (animaux peut-être), qui en jouent le rôle. L'oxygène seul, sans le concours d'êtres vivants, joue un rôle comburant incontestable vis-à-vis de la matière morte, mais son action est très-lente, et varie d'énergie relative et de manière d'être, suivant la nature des substances organisées sur lesquelles elle s'exerce, à peu près comme il arrive dans l'oxydation des métaux, dont les uns sont à peine oxydables, comme le plomb et le zinc, tandis que d'autres, comme le potassium et le sodium, le sont considérablement, et d'autres, comme l'or et le platine, ne le sont pas du tout. (Pasteur.) Il s'engendre alors une multitude de produits difficiles à saisir, tant à cause de leur instabilité que de leur variété.

Il arrive quelquefois qu'au début de sa décomposition, la matière animale devient lumineuse. On voit souvent ce phénomène sur les écailles des poissons et sur le bois qui se pourrit.

Les frères Cooper racontent que dans une salle d'anatomie, certaines parties du cadavre d'un homme âgé parurent lumineuses; ces parties ayant été placées sur d'autres cadavres non luisants, peu à peu la phosphorescence se propagea sur ceux-ci dans toutes les directions. La phosphorescence continua pendant plusieurs jours dans l'oxygène, l'azote, l'hydrogène phosphoré et l'oxyde de carbone; elle s'affaiblit dans l'acide carbonique, et s'éteignit dans l'hydrogène sulfuré, dans le chlore et dans le vide; elle disparut également dans l'eau bouillante, dans l'acide sulfurique concentré et dans la dissolution saturée de sel marin; elle persista quelques instants dans la lessive alcaline, un peu plus dans l'alcool et se ranima dans l'huile.

Ces observations sont fort intéressantes, mais elles n'expliquent pas la cause de la phosphorescence cadavérique.

Pendant tout le cours de la putréfaction, les produits qui se dégagent exhalent une odeur fétide, due probablement à la pré-

sence du soufre et du phosphore dans ces gaz; il se forme, en outre, de l'hydrogène sulfuré.

Lorsque la putréfaction s'accomplit en présence de substances de nature basique, on remarque au nombre des produits une certaine quantité d'acide azotique. Il est probable que la formation de cet acide soit due à l'oxydation de l'ammoniaque : nous savons que ce gaz subit cette même transformation lorsque, mêlé à de l'oxygène, il se trouve sous la double influence de la porosité et de la chaleur.

La putréfaction sous l'eau ne diffère pas essentiellement de la putréfaction sous terre : elle paraît y être plus prompte. Ainsi, cette phase de la putréfaction, qui est représentée par la formation d'une quantité de savon ammoniacal (*gras de cadavre*), et qui, lorsque le cadavre est sous terre, exige, pour se manifester, de huit à douze mois, n'exige en été que deux mois, si le cadavre est sous l'eau.

La dispersion de la matière cadavérique s'effectue encore par un autre moyen. Un cadavre en putréfaction ne se compose souvent que d'insectes qui ont vécu à ses dépens : sa matière s'est donc animée sur place, elle a subi une véritable métamorphose, et la mort n'a été pour elle qu'un court passage. Ainsi, lorsque le cadavre d'un animal de grande taille est abandonné à lui-même à l'air libre, bientôt des mouches viennent y déposer leurs œufs, d'où sortiront des larves qui, transformées en mouches à leur tour, s'envoleront au loin et disperseront ainsi la matière cadavérique dont elles se sont nourries. Aux Indes, un cadavre d'éléphant passe à l'état de squelette en très-peu de temps.

La matière qui a cessé de vivre se désorganise donc par différents moyens : par la fermentation et par l'alimentation d'animaux inférieurs.

Un troisième moyen est celui de l'action indirecte de l'oxygène, qui, en transformant le carbone de la matière inerte en acide carbonique, et l'hydrogène en eau, permet à l'azote de passer à l'état d'ammoniaque, et achève ainsi la minéralisation de la substance organisée.

Si nous nous souvenons de ce que nous avons vu en parlant de la fermentation acétique, et des phénomènes chimiques de la respiration, nous sommes obligé de reconnaître que les êtres les plus bas placés dans l'échelle zoologique, jouent peut-être le rôle le plus important dans la résolution de la matière organisée, et dans son retour à la matière minérale.

Nous avons vu, en effet, en parlant de la respiration, qu'il existe des cellules organisées, qui ont la propriété de transporter sans cesse l'oxygène de l'air dans le système capillaire, pour le céder comme principe comburant à la substance combustible qui s'y trouve, et qui par cela même passe à l'état d'acide carbonique et d'eau.

En parlant de l'acétification nous avons vu que les agents de combustion de l'alcool ne sont que des mycodermes microscopiques qui partagent, avec les mucédinées et les plus petits infusoires, la remarquable propriété de servir de véhicule à l'oxygène qui brûlera complétement les substances organiques et organisées.

« Si les êtres microscopiques, dit M. Pasteur, disparaissaient « de notre globe, la surface de la terre serait encombrée de « matière organique inerte et de cadavres de tout genre. Ce « sont eux principalement qui donnent à l'oxygène ses proprié- « tés comburantes. Sans eux, la vie deviendrait impossible, parce « que l'œuvre de la mort serait incomplète.

« Après la mort, la vie reparaît sous une autre forme et avec « des propriétés nouvelles. Les germes, partout répandus, des « êtres microscopiques commencent leur évolution, et à leur « aide, l'oxygène se fixe en masses énormes sur les substances « organiques que ces êtres ont envahies, et en opère peu à peu « la combustion complète. »

Des recherches ultérieures faites par le même savant sont venues prêter un fort appui à ces idées générales et presque intuitives.

En voici un résumé tel qu'il a été présenté par l'auteur lui-même à l'Académie des sciences, dans la séance du 29 juin 1863.

« Ehrenberg a décrit six espèces de vibrions, auxquels il a « donné les noms suivants: *Vibrio lineola, V. tremulans, V. sub- « tilis, V. rugula, V. prolifer, V. bacillus...*; ces six espèces de « vibrions sont six espèces de ferments animaux, et ce sont les « ferments de la putréfaction... Tous ces vibrions peuvent vivre « sans gaz oxygène libre, et ils périssent au contact de ce gaz, si « rien ne les préserve de son action directe.

« ...Les conditions dans lesquelles se manifeste la putréfaction « peuvent varier beaucoup. Supposons, en premier lieu, qu'il « s'agisse d'un liquide, c'est-à-dire d'une matière putrescible « dont toutes les parties ont été exposées au contact de l'air. De « deux choses l'une : ce liquide aéré sera renfermé dans un vase

« à l'abri de l'air, ou il sera placé dans un vase non bouché, à « ouverture plus ou moins large. J'examinerai successivement « ce qui se passe dans ces deux cas.

« Il est de connaissance vulgaire que la putréfaction met un « certain temps à se déclarer, temps variable suivant les circon-« stances de température, de neutralité, d'acidité ou d'alcalinité « du liquide. Dans les circonstances les plus favorables, il faut « au minimum environ vingt-quatre heures pour que le phéno-« mène commence à être accusé par des signes extérieurs. Pen-« dant cette première période, un mouvement intestin s'effectue « dans le liquide, mouvement dont l'effet est de soustraire en-« tièrement l'oxygène de l'air qui est en dissolution et de le rem-« placer par du gaz acide carbonique. La disparition totale du « gaz oxygène, lorsque le milieu est neutre ou légèrement alca-« lin, est due en général au développement des plus petits « des infusoires, notamment le *monas crepusculum* et le *bacterium* « *termo*. Un très-léger trouble se manifeste, parce que ces petits « êtres voyagent dans toutes les directions. Lorsque ce premier « effet de soustraction de l'oxygène en dissolution est accompli, « ils périssent et tombent à la longue au fond du vase, comme « ferait un précipité ; et si, par hasard, le liquide ne renferme « pas de germes féconds des ferments dont je vais parler, il reste « indéfiniment dans cet état sans se putréfier, sans fermenter « d'aucune façon. Ce cas est rare, mais j'en ai rencontré cepen-« dant plusieurs exemples. Le plus souvent, lorsque l'oxygène « qui était en dissolution dans le liquide a disparu, les vibrions-« ferments, qui n'ont pas besoin de ce gaz pour vivre, commen-« cent à se montrer, et la putréfaction se déclare aussitôt. Elle « s'accélère peu à peu, en suivant la marche progressive du dé-« veloppement des vibrions.

« Il résulte de ce qui précède que le contact de l'air n'est aucu-« nement nécessaire au développement de la putréfaction. Bien « au contraire, si l'oxygène dissous dans un liquide putrescible, « n'était pas tout d'abord soustrait par l'action d'êtres spéciaux, « la putréfaction n'aurait pas lieu. L'oxygène ferait périr les « vibrions qui tenteraient de se développer à l'origine.

« Je vais examiner maintenant le cas de la putréfaction au « libre contact de l'air. Ce que je viens de dire pourrait faire « croire qu'elle ne saurait s'y établir, puisque le gaz oxygène fait « périr les vibrions qui la provoquent. Il n'en est rien, et je vais « même démontrer, ce qui est d'accord avec les faits, que la pu-

« tréfaction au contact de l'air est un phénomène toujours plus « complet, plus achevé qu'à l'abri de l'air.

« Reprenons notre liquide aéré, cette fois exposé au contact de « l'air, par exemple dans un vase largement ouvert. L'effet dont « j'ai parlé tout à l'heure, à savoir, la soustraction du gaz oxygène « dissous, se produit comme dans le premier cas. La seule diffé- « rence consiste en ce que les bactériums, etc., etc..., ne péris- « sent, après la soustraction de l'oxygène, que dans la masse du « liquide, en continuant de se propager, au contraire, à l'infini « à la surface, parce que celle-ci est en contact avec l'air. Ils y « provoquent la formation d'une mince pellicule qui va s'épais- « sissant peu à peu, puis tombe en lambeaux au fond du vase, « pour se reformer, tomber encore, et ainsi de suite. Cette pelli- « cule, à laquelle s'associent d'ordinaire divers mucors et des « mucédinées, empêche la dissolution du gaz oxygène dans le « liquide, et permet par conséquent le développement des « vibrions-ferments. Pour ces derniers, le vase est comme fermé « à l'introduction de l'air. Ils peuvent même alors se multiplier « dans la pellicule de la surface, parce qu'ils s'y trouvent proté- « gés par les bactériums et les mucors contre une action trop « directe de l'air atmosphérique.

« Le liquide putrescible devient alors le siége de deux genres « d'actions chimiques fort distinctes qui sont en rapport avec les « fonctions physiologiques des deux sortes d'êtres qui s'y nourris- « sent. Les vibrions, d'une part, vivant sans la coopération du gaz « oxygène de l'air, déterminent dans l'intérieur du liquide des « actes de fermentation, c'est-à-dire qu'ils transforment les « matières azotées en produits plus simples, mais encore com- « plexes.

« Les bactériums (ou les mucors...), d'autre part, comburent « ces mêmes produits et les ramènent à l'état des plus simples « combinaisons binaires, l'eau, l'ammoniaque et l'acide car- « bonique. » . . . .

. . . .

. . . .

« Considérons à présent la putréfaction des substances solides.

« J'ai prouvé récemment que le corps des animaux est fermé, « dans les cas ordinaires, à l'introduction des germes des êtres « inférieurs; par conséquent, la putréfaction s'établira d'abord à « la surface, puis elle gagnera peu à peu l'intérieur de la masse « solide.

« En ce qui concerne un animal entier abandonné, après la « mort, soit au contact, soit à l'abri de l'air, toute la surface « de son corps est couverte de poussières que l'air charrie, c'est-« à-dire de germes d'organismes inférieurs. Son canal intestinal, « là surtout où se forment les matières fécales, est rempli, non « plus seulement de germes, mais de vibrions tout développés « que Leuwenhoeck avait déjà aperçus. Ces vibrions ont une « grande avance sur les germes de la surface du corps. Ils sont à « l'état d'individus adultes, privés d'air, baignés de liquides, en « voie de multiplication et de fonctionnement. C'est par eux que « commencera la putréfaction du corps, qui n'a été préservée « jusque-là que par la vie et la nutrition des organes.

« Telle est, dans les divers cas, la marche de la putréfaction... « ..... Mais ces faits pourraient être mal compris ou mal inter-« prétés, si je n'ajoutais quelques développements......

« Considérons, pour fixer les idées, une masse volumineuse de « chair musculaire : qu'arrivera-t-il, si l'on empêche la putréfac-« tion extérieure? La viande conservera-t-elle son état, sa struc-« ture et ses qualités des premières heures? On ne saurait espérer « un pareil résultat. En effet, il est impossible aux températures « ordinaires de soustraire l'intérieur de cette chair à la réaction « des liquides et de solides les uns sur les autres. Il y aura toujours « et forcément des actions dites de contact, des *actions de diastases* « (que l'on me permette cette expression), qui développent dans « l'intérieur du morceau de viande de petites quantités de sub-« stances nouvelles, lesquelles ajouteront à la saveur de la viande « leur saveur propre. Bien des moyens peuvent s'opposer à la « putréfaction des couches superficielles. Il suffit, par exemple, « d'envelopper la viande d'un linge imbibé d'alcool, et de la pla-« cer ensuite dans un vase fermé (avec ou sans air, peu importe) « pour que l'évaporation des vapeurs d'alcool ne puisse avoir lieu. « Il n'y aura pas de putréfaction, soit à l'intérieur, parce que les « germes des vibrions sont absents, soit à l'extérieur, parce que « les vapeurs d'alcool s'opposent au développement des germes « de la surface; mais j'ai constaté que la viande se faisande d'une « manière prononcée, si elle est en petite quantité, et qu'elle se « gangrène, si elle est en masses plus considérables.

« A mon avis......, il n'y a aucune similitude de nature ni « d'origine entre la putréfaction et la gangrène.

« Loin d'être la putréfaction proprement dite, la gangrène me « paraît être l'état d'un organe ou d'une partie d'organe conservé,

« malgré la mort, à l'abri de la putréfaction, et dont les liqui-
« des et les solides réagissent chimiquement et physiquement
« en dehors des actes normaux de la nutrition. »

Si les choses se passent véritablement ainsi, n'est-il pas évident que tout ce qui pourra empêcher l'accomplissement de ces trois phénomènes, la *fermentation*, l'*alimentation d'animaux inférieurs* et la *combustion complète*, sera un moyen conservateur? L'examen des procédés pour conserver les substances organisées va nous éclairer à cet égard.

CONSERVATION DES MATIÈRES ORGANISÉES.

Les procédés de conservation sont de deux sortes : 1° ceux par lesquels on soustrait les matières putrescibles à l'action de l'eau, ou de la chaleur, ou de l'air ; 2° ceux par lesquels on imprègne les matières, que l'on veut conserver, de certaines substances particulières appelées *antiseptiques*.

1260. **Conservation des matières organisées.** — *a. Par la dessiccation*. La dessiccation est un des moyens les plus efficaces de conservation, mais dont l'emploi ne peut être que restreint. Par exemple, il est assez difficile de dessécher un quartier de bœuf dans un assez court délai, pour qu'il ne s'opère pas, pendant la durée de l'opération, une altération partielle ; d'autre part, les substances animales, en se desséchant, se racornissent et ne peuvent plus reprendre entièrement leur saveur et leur état primitif. La chair découpée en tranches minces, et séchée au soleil, comme on le pratique dans quelques parties de l'Amérique, devient très-dure et fournit un aliment aussi peu savoureux que difficile à digérer.

Voici un procédé préférable, mais plus coûteux : on fait tremper, pendant cinq à dix minutes, des tranches de viande du poids de 50 à 100 grammes, dans une chaudière remplie d'eau bouillante; puis on les retire et on les porte sur un treillis dans une étuve à air chaud, dont la température doit être de 45 à 50° ; on plonge ainsi successivement tous les morceaux de viande dans la même eau, qui se transforme en consommé, auquel on ajoute, s'il en est besoin, au fur et à mesure, un peu d'eau pour remplacer celle qui s'évapore, et même un peu de sel et quelques épices ; enfin on évapore ce consommé jusqu'à ce qu'il se forme une solution qui se transforme rapidement en gelée par le refroidissement. Après deux jours passés à l'étuve, la viande est

suffisamment desséchée : on l'en retire et on la trempe dans la gelée précédente qu'on a préalablement chauffée ; puis on la porte de nouveau à l'étuve, où elle se dessèche entièrement.

Ainsi préparée, la viande se trouve recouverte d'une couche de colle de gélatine : elle se conserve dans un lieu sec et reprend presque toutes ses propriétés primitives, lors de la cuisson.

M. Ruspini conserve la viande en la plongeant dans de l'eau à 40 ou 50°, tenant en dissolution du tannin dans la proportion de $\frac{1}{10}$. Il laisse prolonger l'immersion pendant six heures, puis il sèche à l'air. Si à l'eau on substitue l'alcool faible, le résultat n'en est que meilleur.

La dessiccation est surtout employée pour conserver les fruits, qui tantôt sont desséchés en entier comme les prunes, les raisins, etc., etc., tantôt après avoir été coupés en quartiers, comme les pommes. La dessiccation a lieu, suivant le climat, soit au soleil, soit dans des fours de boulangerie, soit enfin dans des étuves.

Dans ces derniers temps, M. Masson a appliqué avec succès le procédé de dessiccation à la conservation des substances alimentaires végétales. Il les dessèche dans des étuves à 35°, puis il les comprime à l'aide de la presse hydraulique. La première opération les prive de l'eau surabondante ; la seconde réduit leur volume.

Pour employer les légumes ainsi préparés, il suffit de les faire tremper pendant trente à quarante-cinq minutes dans un bain d'eau tiède, et de les cuire ensuite selon leur nature.

Des expériences nombreuses, faites par la marine et relatées dans des rapports officiels, constatent la qualité et la parfaite conservation des produits après quatre ans d'embarquement.

Ce procédé s'applique à tous les légumes verts, aux racines, aux tubercules, et, même aux fruits. Les légumes desséchés et comprimés sont habituellement livrés en tablettes enveloppées d'une feuille mince d'étain : ces tablettes pèsent chacune 500 grammes, et peuvent fournir 20 rations. On en met 10 dans une caisse de fer-blanc de 0m,225 de côté, sur 0m,160 de hauteur, cubant 0m,008. Sous ce faible volume, on a 5 kilogrammes de légumes secs, formant 200 rations. Dans un mètre cube, on peut ainsi embarquer 20,000 rations.

Suivant M. Chambord, si l'on expose à l'étuve, sur des plaques de faïence, de porcelaine ou de verre, une couche d'œufs (jaune et blanc) de 2 millimètres d'épaisseur, on obtient, après

vingt-quatre heures, une masse que l'on peut pulvériser et que l'on conserve longtemps, si on la fait sécher encore pendant vingt-quatre heures. Chaque kilogramme de poudre d'œuf, délayée dans deux kilogrammes d'eau froide, équivaut à 100 œufs, pour tous les usages de la cuisine ou de la pâtisserie. Lorsqu'on veut conserver le jaune d'œuf séparément, il est nécessaire de remplacer le blanc par du sucre, dans la proportion de 125 grammes de ce dernier pour huit jaunes.

Dans certaines localités, le sol, en raison de sa porosité, de sa température et peut-être même de sa constitution chimique, jouit de la propriété de dessécher et de conserver à l'abri de toute corruption les cadavres qu'on y dépose. Les grottes calcaires présentent surtout ce phénomène.

Auprès de Maëstricht est la montagne de Saint-Pierre, d'où l'on tire, depuis plus de quinze siècles, une pierre calcaire tendre, et qui est traversée par un si grand nombre de galeries, qu'elle offre un labyrinthe inextricable d'environ 24 kilomètres de circonférence. En 1831, des Anglais, en la visitant, trouvèrent dans une galerie un cadavre que l'air sec et probablement l'absence de toute espèce d'insectes avaient parfaitement conservé.

Les charniers des Cordeliers et des Jacobins de Toulouse, l'église souterraine de Saint-Michon, à Dublin, possèdent la propriété de momifier les cadavres.

b. Par la salaison. On peut aussi conserver les substances alimentaires sans les dessécher, mais en mettant l'eau qui les imprègne dans l'impossibilité d'exercer son action ordinaire. On y parvient par la salaison, par l'emploi du sucre et par celui de l'esprit-de-vin. On explique l'efficacité de ces substances, en admettant que, par suite de leur affinité pour l'eau, elles la retiennent à l'état de combinaison et produisent ainsi un effet analogue à la dessiccation.

La *salaison* est un des procédés les plus employés. Il consiste à frotter la viande avec du sel, à l'en saupoudrer, puis à la déposer par lits dans une terrine, et à la surcharger de poids : au bout de quelques jours, on la retire, on la place de nouveau dans le saloir en lits séparés par des couches de sel ; enfin on l'arrose avec la saumure qui s'en était écoulée par la pression.

c. Par injection et par immersion. Il paraîtrait tout d'abord que la théorie par laquelle on explique l'action conservatrice du sel marin, fût suffisante pour expliquer l'action conservatrice de l'acétate d'alumine. Ce sel est devenu, entre les mains de

M. Gannal, un des moyens les plus heureux pour conserver les cadavres. Ce savant injecte par la carotide gauche 5 à 6 litres d'une dissolution d'acétate d'alumine à 18° de l'aréomètre de Baumé. Le sujet ainsi préparé se conserve pendant cinq à six mois; il peut même se sécher et se momifier complétement, s'il est abandonné à l'air sec. On remplace avantageusement l'acétate d'alumine par le sulfate, sel moins dispendieux, et qui, employé à la dose de 1 kilogramme pour 4 litres d'eau, garantit la conservation d'un cadavre pendant deux mois. Pour la conservation des préparations anatomiques ou des objets d'histoire naturelle, M. Gannal recommande l'emploi d'une dissolution de sulfate d'alumine marquant 6°, c'est-à-dire renfermant 1 kilogramme de ce sel pour 6 litres d'eau.

Quant à l'embaumement proprement dit, les procédés de M. Gannal reposent également sur l'emploi des sels d'alumine; mais les détails de cette opération sont demeurés la propriété de l'auteur.

Si l'action conservatrice du sulfate d'alumine pouvait s'expliquer de la même manière que celle du sel marin, pourquoi ne remplacerait-on pas le premier de ces deux sels par le second? Cependant, on sait que Hales échoua dans une pareille tentative. Il faut donc conclure que les sels d'alumine, tout en entravant la faculté corruptrice de l'eau, exercent une action spéciale analogue à celle des antiseptiques.

M. Sucquet a fait éprouver au procédé de M. Gannal une modification fort importante. Il remplace le sulfate d'alumine par le *sulfite de soude*, et plonge les pièces dans une dissolution de chlorure de zinc : de cette manière, non-seulement les chairs se conservent, mais elles ne perdent ni leur volume, ni leur souplesse, ni leur élasticité, qualités précieuses pour la préparation des pièces anatomiques. Ce qui est digne de remarque dans l'emploi du sulfite de soude, c'est qu'il suffit de l'injecter dans les vaisseaux sanguins pour corriger les effets d'une putréfaction déjà avancée, et pour maintenir les cadavres en bon état pendant quelques semaines. En renouvelant l'injection, on peut prolonger la préservation.

M. Robin, bien avant M. Sucquet, avait signalé les propriétés conservatrices de l'*hyposulfite de zinc ;* mais je ne sache pas que son procédé soit entré dans le domaine de l'application.

M. Falcony, de son côté, donne la préférence au sulfate de zinc, dont les facultés conservatrices avaient déjà été signalées par

M. Strauss-Durckheim, en 1842. Ce sel est peu coûteux, et son emploi n'implique aucun inconvénient.

M. Falcony conserve les corps entiers, en injectant par une des artères 4 à 5 litres de dissolution. Les corps ainsi injectés gardent leur souplesse pendant quarante jours; ensuite ils commencent à sécher, conservent leur couleur naturelle et ne perdent de leur volume primitif que dans les parties vides et non charnues.

Les parties déjà injectées de sulfate de zinc peuvent, au bout de quelques jours, être encore injectées de matières solides rouges ou noires, comme on en a l'habitude pour effectuer la préparation des vaisseaux. La composition colorée pénètre dans les vaisseaux capillaires aussi bien et même mieux que si on ne les avait pas injectés préalablement, ou que si on les avait soumis à l'action d'un bain chaud.

M. Falcony agit aussi par simple immersion. Les parties les plus difficiles à garder intactes, telles que le cerveau, les intestins, etc., etc., se conservent très-bien dans la dissolution de sulfate de zinc, sans perdre leurs caractères; et, chose à noter, elles n'éprouvent point le rétrécissement observé lorsqu'on emploie de l'alcool. Les instruments en acier qui servent à la dissection des pièces injectées n'éprouvent non plus aucune altération.

Le cabinet anatomique de Gênes possède plusieurs objets conservés par cette méthode.

Une dissolution concentrée de sucre peut aussi servir comme agent de conservation; c'est ainsi que l'on confit, pour les conserver, les fruits, les racines et un grand nombre de substances végétales.

L'alcool est employé à son tour pour conserver les pièces anatomiques et les fruits. Ce procédé réunit à la simplicité le grand avantage de ne pas altérer d'une manière notable les formes des objets et de permettre de les observer à travers le liquide qui les baigne. Malheureusement, ce moyen, parfait d'ailleurs, ne peut avoir qu'un usage très-restreint à cause de la saveur qu'il communique aux substances alimentaires.

d. Par le froid. Une basse température s'oppose, comme nous l'avons déjà dit, au développement de la fermentation : ainsi, pendant l'été, on conserve facilement dans les glacières la viande de boucherie et le poisson. On sait que Pallas découvrit dans le nord de la Sibérie, renfermés dans les glaces éternelles, des

restes d'animaux antédiluviens dont la chair n'avait subi aucune altération, et dont l'espèce n'existe plus aujourd'hui.

e. Par désoxygénation. Quand on dit que les substances organiques se conservent hors du contact de l'air, on veut dire hors du contact de l'oxygène. Les procédés de Sweeny, d'Appert et de M. Fastier en sont une preuve.

1° *Procédé de Sweeny.* Sweeny remplit un vase avec de l'eau privée d'air par l'ébullition, y jette de la limaille de fer et y introduit la viande à conserver ; ensuite il verse, par-dessus, de l'huile, de manière à en former à la surface une couche de 1 à 2 centimètres. Cette couche s'oppose presque entièrement à la dissolution de l'air dans l'eau et la faible quantité d'oxygène qui pourrait s'y dissoudre est absorbée par la limaille de fer. La viande se conserve ainsi, pendant plusieurs mois, sans altération.

2° *Procédé d'Appert.* Appert introduit les mets tout préparés dans une boîte en fer-blanc de grandeur convenable et soude le couvercle qui porte une petite ouverture par laquelle il achève de remplir entièrement la boîte avec la sauce ; enfin il soude une petite pièce de fer-blanc sur cette ouverture. Il plonge les boîtes ainsi préparées dans un bain d'eau bouillante et les y laisse une demi-heure ou une heure, suivant leur volume. Tout l'oxygène qui se trouve dans la boîte passe, sous l'influence de la chaleur, à l'état d'acide carbonique.

Les objets d'un petit volume, comme les haricots, les petits pois, etc., etc., sont conservés dans des bouteilles en verre que l'on ferme avec de bons bouchons et qu'on place ensuite dans un bain d'eau salée ou de vapeur chauffée un peu au-dessus de 100°.

Le procédé d'Appert, qui a rendu et qui rend encore de si grands services, ne s'applique cependant pas à toutes les matières alimentaires. Le lait et les fruits mous n'ont jamais été bien conservés par ce moyen.

Les viandes préparées par le procédé d'Appert sont encore bonnes après quinze à vingt années de préparation. Cependant les marins, qui ont eu l'occasion d'en faire un long usage, s'accordent à déclarer que l'emploi continu de ce genre d'aliments devient désagréable. Une certaine saveur officinale propre à ce genre de mets finit à la longue par exciter une véritable répugnance.

3° *Procédé de M. Fastier.* Le procédé d'Appert a été amélioré par M. Fastier de la manière suivante : lorsque les produits sont

disposés et arrangés dans la boîte, on soude le couvercle qui porte une très-petite ouverture ménagée pour donner issue aux vapeurs qui se dégagent pendant l'opération. Quand la cuisson est terminée et que les vapeurs sortent avec force par la petite ouverture, on retire un peu la boîte du feu et on la bouche avec une goutte de soudure. Alors on asperge légèrement le vase avec quelques gouttes d'eau froide; les vapeurs se condensent, le vide se forme et les parcelles d'air emprisonnées dans les os sont mises en liberté. Après quelque temps, on débouche la petite ouverture du couvercle et on soumet de nouveau la boîte à l'action du feu, qui raréfie et chasse au dehors tout l'air qui pourrait se trouver dans la boîte. Lorsque la vapeur sort de nouveau par la petite ouverture du couvercle, on la ferme, comme précédemment, avec une goutte de soudure. Ainsi préparées et soumises deux ou plusieurs fois successivement à l'action du feu, les boîtes sont, autant que possible, purgées d'air, et les substances qui y sont contenues se conservent plusieurs années.

Il paraît que les animaux abattus vers le milieu de la nuit fournissent des viandes qui se conservent mieux que celles des animaux abattus pendant le jour. Cette circonstance est très-singulière, car, dit M. Dumas, elle prouve que les viandes qui s'altèrent le moins vite sont celles qui proviennent d'un animal dont la respiration était, au moment de la mort, à son minimum d'action et à la température la plus basse. On sait qu'un animal abattu après une longue course se conserve très-mal, ce qui prouve qu'une respiration surexcitée et une température élevée sont des conditions défavorables à la conservation.

Il résulte de ce rapprochement que les viandes imprégnées d'air et d'un sang très-oxygéné sont peu propres à la conservation; d'où l'on pourrait conclure que le procédé d'insufflation, au moyen duquel les bouchers séparent presque toujours la peau de la chair, offre des inconvénients, puisqu'il tend à porter dans tous les tissus cet air qui détermine leur altération.

On rattache d'ordinaire la conservation des œufs, par le lait de chaux, au procédé par soustraction d'air. On sait que l'on peut conserver des œufs, en les plongeant dans un mélange de dix parties d'eau et d'une partie de chaux [1]. On croit que cette base

[1] Les Chinois conservent les œufs, en les abandonnant dans de l'eau qui tient en dissolution $\frac{1}{10}$ de sel marin. Dès que la densité des œufs est devenue plus grande que celle de la dissolution, et que par conséquent ils tombent au fond, l'expérience est terminée.

agit en donnant naissance à un dépôt de carbonate de chaux, qui, en rendant imperméable à l'air la coque par elle-même poreuse, préserve la matière animale du contact de l'oxygène. Mais, s'il en était ainsi, pourquoi les œufs d'autruche ne se conserveraient-ils pas par le même moyen ? Il faut admettre que, dans le premier cas, la texture moins compacte de la coquille permet à la chaux d'arriver au contact des membranes avec lesquelles elle forme des composés à la fois imperméables et imputrescibles ; dans le second cas, la forte épaisseur de la coquille empêcherait cette action de s'accomplir.

La chaux appartient donc à cette classe de corps dont la faculté conservatrice est complexe par sa nature.

1261. **Conservation des matières organisées par les antiseptiques.** — Parmi ces substances, on doit placer en première ligne la *créosote* (1022), dont la présence dans la fumée, ainsi que dans l'acide pyroligneux, est probablement la cause qui rend si remarquable l'emploi de ces deux agents comme moyen de conservation.

La viande est d'abord frottée avec du sel, souvent aussi avec un peu de salpêtre, puis elle est enfumée dans une hutte destinée à cet usage. La règle à suivre, en fumant les viandes, est de ne produire que peu de fumée à la fois et, par suite, d'augmenter beaucoup la durée de l'opération. Lorsqu'on produit trop de fumée, il est impossible d'obtenir un bon résultat ; l'extérieur est trop fumé avant que l'intérieur le soit sensiblement. A la fin de l'opération seulement, on produit pendant un temps très-court beaucoup de fumée, afin surtout de préserver la surface constamment exposée au contact de l'air.

La viande immergée pendant quelque temps dans l'acide pyroligneux, puis séchée à l'air libre, se conserve tout aussi bien, mais elle acquiert un goût désagréable.

Après la créosote vient l'*acide phénique*. Il suffit d'imprégner les parois des vases d'une couche mince de ce composé pour empêcher la fermentation des substances fermentescibles qu'ils contiennent.

Des pièces anatomiques, et des animaux entiers peuvent être conservés de la même manière à l'état frais, pourvu que les vases qui les contiennent soient hermétiquement bouchés pour empêcher le renouvellement de l'air.

Les cadavres d'animaux qui ont été injectés avec de l'acide phénique dissous ou émulsionné dans l'eau se conservent sans

altération au contact de l'air, et le cadavre d'un homme pourra être conservé pour moins de 50 centimes. (LEMAIRE.)

Un des antiseptiques les plus connus depuis longtemps[1], quoique bientôt délaissé, est le *sublimé corrosif* (bichlorure de mercure). Il est inutile de faire remarquer qu'il ne peut pas servir à la conservation des matières alimentaires ; ses propriétés éminemment toxiques s'y opposent. Ajoutons qu'il ne peut pas servir non plus à la conservation des pièces anatomiques, parce qu'il serait un obstacle à leur dissection ultérieure. Mais lorsqu'il s'agit de garantir simplement un cadavre contre les atteintes de la putréfaction, le sublimé corrosif peut rendre d'excellents services ; aussi l'a-t-on employé avec succès dans l'embaumement des cadavres, soit en l'injectant dans le système vasculaire, soit en plongeant le sujet tout entier dans une dissolution alcoolique de sublimé, en ayant soin de réintégrer le sel à mesure qu'il est absorbé. Il convient, d'ailleurs, d'enlever les viscères et de pratiquer, en outre, de larges incisions pour faciliter l'absorption du sel mercuriel, dont la dose peut être portée journellement de 500 grammes à 1 kilogramme. Au bout de trois semaines à un mois, on retire le corps, qui ne tarde pas à sécher sans perdre sa couleur naturelle.

L'abbé Baldaconi, préparateur des musées d'histoire naturelle de Vienne, a substitué au sublimé corrosif une dissolution de *sel alembroth* (composé de bichlorure de mercure et de chlorhydrate d'ammoniaque). En quelques jours, les objets acquièrent la dureté de la pierre sans perdre ni leur couleur, ni leur forme. Le Musée impérial de Vienne possède un assez grand nombre de pièces traitées par cette méthode, parmi lesquelles on remarque des animaux à corps mou et gélatineux.

D'autres substances peuvent remplacer le sublimé corrosif ; tels sont le persulfate de fer, le bichlorure d'étain, l'acide arsénieux, le bichromate de potasse, l'acide chromique ; mais leur emploi a été restreint par les découvertes récentes de la chimie et n'a jamais pris autant d'extension que le sublimé corrosif.

1262. **Idées de M. Robin sur l'action des antiseptiques.** — En étudiant à un point de vue général la conservation de la matière organisée, M. Robin a signalé une relation entre les cau-

[1] Bien que Chaussier soit considéré comme le premier qui ait proposé l'emploi du sublimé corrosif pour conserver les cadavres, il n'en est pas moins vrai que, depuis des siècles, les capucins des environs de Palerme s'en servent pour rendre imputrescibles les cadavres que l'on confie à leur garde.

ses toxiques et les causes préservatrices. La même substance, qui est un poison pour un animal vivant, devient un principe préservateur pour ce même animal mort.

Après avoir posé ce principe, M. Robin a découvert que les composés volatils artificiels formés, soit uniquement, soit essentiellement, de carbone et d'hydrogène, sont autant d'antiseptiques.

Dans cette catégorie se placent l'éther sulfurique, le chloroforme, le naphte, l'huile de houille brute ou rectifiée, l'huile de schiste, l'éther acétique, la benzine, la naphtaline, l'huile d'esprit de bois, l'essence de caoutchouc, l'huile de pommes de terre, l'essence d'amandes amères, l'éther iodhydrique.

Il paraît que les vapeurs de ces mêmes substances jouissent également de propriétés antiputrides énergiques. Des morceaux de chair placés dans des vases clos, au fond desquels se trouve une éponge imbibée de substance conservatrice, retiennent leur sang dans l'état frais, et ne décèlent aucune trace de putréfaction.

Conduit par l'analogie, M. Robin a découvert un second ordre de substances qui possèdent à un haut degré la propriété antiputride ; ce sont les composés formés uniquement ou essentiellement de carbone et d'un métalloïde autre que l'hydrogène. Il a constaté que le sulfure, le protochlorure et l'azoture de carbone, la liqueur des Hollandais et l'acide cyanhydrique sont de puissants conservateurs des matières organiques. Les vapeurs de ces composés, dégagées à la température ordinaire dans des vases clos, conservent indéfiniment les substances animales qu'on renferme dans ces vases ; à plus forte raison, cet effet se produit-il lorsqu'on plonge les matières animales dans les composés liquides eux-mêmes.

Mais il ne suffit pas, dit M. Robin, qu'une substance s'oppose complétement à la putréfaction, qu'elle garde la forme, le volume et la consistance des objets ; il faut encore qu'elle conserve autant que possible leur couleur. Sous ce rapport, le chloroforme, le protochlorure de carbone et l'huile de houille rectifiée sont bien supérieurs aux substances mises en usage jusqu'à présent, mais ils sont loin d'égaler l'acide cyanhydrique. Dès l'instant où la vapeur que dégage cet acide à la température ordinaire, sature l'air confiné, tout pouvoir d'altération est paralysé, la matière animale est fixée à l'état où la vapeur l'a trouvée ; et il n'y a plus d'altération, ni dans la couleur, ni dans aucune des propriétés physiques.

Néanmoins, sous les rapports réunis de la modicité du prix, de l'intensité du pouvoir antiputride, de la rapidité de l'opération et de la conservation des propriétés physiques, M. Robin n'a trouvé aucune substance qui présente au même degré les avantages de l'huile de houille.

La vapeur, qui s'exhale d'une éponge imbibée d'huile de houille, conserve, avec leur forme, leur volume, leur flexibilité et une belle couleur d'un rouge brun, des morceaux de chair disposés dans un vase bien bouché ; aucun liquide ne s'en écoule, et l'on peut à volonté les retirer du vase et les disséquer.

Les matières animales traitées de la sorte sont désormais à l'abri de toute putréfaction dans l'air. Retirées du liquide ou de la vapeur, et abandonnées à l'air libre, elles deviennent dures comme du bois ; elles conservent, au contraire, leur volume et leur consistance, si on les renferme dans des vases bouchés, où l'évaporation de l'eau ne puisse pas avoir lieu. L'huile de houille rectifiée présente, sur l'huile brute, l'avantage de moins altérer la couleur et de conserver aux chairs une apparence de fraîcheur remarquable.

M. Robin pense que l'on pourrait appliquer avec avantage l'huile de houille brute ou rectifiée à l'embaumement des cadavres, à leur conservation pour les dissections, à la conservation des pièces anatomiques, à la destruction des insectes qui attaquent les collections d'histoire naturelle, à la conservation des bois et de toutes les graines.

Le même observateur, en partant toujours du même principe, a trouvé que le chlorure de barium et le café sont deux agents énergiques de conservation. Le premier maintient liquides le sang, le lait, les dissolutions albumineuses, et préserve de la putréfaction la chair musculaire ; le second semblerait rendre la viande imputrescible pendant un laps de temps assez considérable. De la chair immergée depuis un an dans du café non sucré, mais un peu fort, préalablement refroidi, se conserve sans altération appréciable, prend l'aspect de la viande cuite, et ne répand aucune odeur ; en attendant, le café se décolore, mais garde une odeur aromatique très-agréable.

1263. **Embaumements des anciens**. — Il ne faut pas confondre les antiseptiques dont nous venons de parler avec les matières embaumantes employées dans l'antiquité, et qui consistaient en poudres odorantes, résines ou baumes. En général, ces matières avaient peu d'efficacité, et, si elles résistaient elles-

mêmes à la putréfaction, il n'en était ordinairement pas ainsi de la substance qu'elles devaient préserver.

Les procédés des Égyptiens forment une classe à part. Les *momies égyptiennes* attestent que l'art des embaumements était parvenu chez ce peuple à un grand degré de perfection. Nous connaissons aujourd'hui leur procédé, grâce à Guillaume Rouille.

La méthode la moins dispendieuse pratiquée par les Égyptiens consistait à injecter dans les intestins une liqueur caustique, qui les dissolvait, et à tenir le corps plongé pendant soixante-dix jours dans une solution saturée de *natron* (carbonate de soude impur); on vidait ensuite le cadavre, on le lavait et on le faisait sécher. Souvent, après cette dessiccation, on plongeait le corps dans du *pissasphalte* fondu (poix ou goudron minéral), qui en pénétrait toutes les parties et les rendait noires, pesantes et d'une odeur peu agréable.

Pour les corps des personnes riches, on prenait plus de précautions encore. Après les avoir vidés et lavés avec du vin de palmier, on y introduisait des poudres aromatiques, de l'asphalte, et on les recouvrait de natron ; au bout de soixante-dix jours, on les lavait, on les séchait, puis on les enveloppait de bandelettes de toile de lin imprégnée d'une résine appelée *commi* ; le tout était recouvert d'un enduit peint, chargé d'hiéroglyphes et enfin renfermé dans plusieurs étuis en bois.

1264. **Conclusion.** — Si nous jetons un coup d'œil général sur tous les moyens de préservation dont nous venons de parler, nous verrons que presque tous ont pour caractère spécial de paralyser l'action de l'oxygène ou celle de l'eau ; si, d'un autre côté, nous nous souvenons que, sans l'intervention d'un de ces deux agents, les ferments, ou les êtres organisés et vivants qui en jouent le rôle, sont généralement frappés d'impuissance, et qu'ils ne peuvent même pas se développer, nous trouverons que les faits s'accordent avec les principes que nous avons posés.

Nous avons dit, en commençant, que le retour de la matière organique à la nature minérale s'accomplit principalement par des phénomènes très-complexes qui rappellent ceux de la fermentation. Nous avons appris que, lorsqu'il n'y a ni oxygène, ni eau, ni ferments, la conservation de la matière soustraite à la vie est assurée. Quand, au contraire, ces trois agents peuvent exercer librement leur pouvoir désorganisateur, la matière passe de métamorphose en métamorphose à la forme minérale. Le

carbone, l'hydrogène et l'azote finissent par se grouper entre eux de la manière la plus simple, en donnant naissance à des corps binaires, tels que l'acide carbonique, l'eau et l'ammoniaque. Ces trois produits ultimes de la putréfaction seront ensuite saisis et élaborés par les plantes, rentreront de nouveau sous les lois de la vie, redeviendront plus tard des êtres animés pour retourner encore à leur essence primitive.

RÉSUMÉ.

1258. Le *pus de bonne nature* est neutre, a une odeur fade et une saveur sucrée. Le *pus de mauvaise nature* est alcalin et fétide; il renferme de l'hydrosulfate d'ammoniaque.

Quelle que soit sa nature, le pus est toujours plus dense que l'eau, ce qui le distingue du mucus.

1259. La putréfaction est un phénomène de nature très-complexe qui rappelle une fermentation. La matière organisée finit par se transformer en eau, acide carbonique et ammoniaque, après avoir subi une longue série de métamorphoses non encore bien connues.

1260 et **1261.** On préviendra la putréfaction, en soumettant la matière animale à des moyens qui la préservent de la fermentation; tels sont la *dessiccation*, la *salaison*, le *froid*, la *désoxygénation* ou absence d'oxygène, et le contact des antiseptiques.

1262. Tout ce qui empêche ou entrave l'action de l'oxygène humide sur les êtres organisés est un agent conservateur ou un antiseptique.

1263. Les substances embaumantes des anciens consistaient en poudres odorantes, résines ou baumes. Les Égyptiens momifiaient les cadavres en les imprégnant de matières goudronneuses après les avoir soumis à l'action prolongée du *natron* ou sesquicarbonate de soude.

1264. Tout ce qui a la faculté de préserver de la putréfaction la matière organisée, a pour caractère spécial de paralyser l'action de l'oxygène ou celle de l'eau. Lorsque cette action n'est pas entravée, elle finit, avec le concours de l'humidité et d'une certaine température, par ramener les éléments de la matière organisée à la forme minérale la plus simple : le carbone à la forme d'acide carbonique, l'hydrogène à la forme d'eau, l'azote à la forme d'ammoniaque.

FIN DU TOME QUATRIÈME.




Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES

DU QUATRIÈME VOLUME.



FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME IV.

TABLE ALPHABÉTIQUE

DE TOUT L'OUVRAGE.

24

C

FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE.

Corbeil. — Typ. et stér. de Crété.

